

Ulrik Moss Grini
Mathias Karlsen
Torbjørn Stolt Rismark

Cellulosebaserte membraner i vanadium strømningsbatteri

Cellulose Based Membranes in Vanadium Flow Battery

Bacheloroppgave i Materialteknologi
Veileder: Gerhard H. Olsen
Medveileder: John Trygve Angvik
Mai 2023



NTNU

Kunnskap for en bedre verden

Ulrik Moss Grini
Mathias Karlsen
Torbjørn Stolt Rismark

Cellulosebaserte membraner i vanadium strømningsbatteri

Cellulose Based Membranes in Vanadium Flow Battery

Bacheloroppgave i Materialteknologi
Veileder: Gerhard H. Olsen
Medveileder: John Trygve Angvik
Mai 2023

Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet
Fakultet for naturvitenskap
Institutt for materialteknologi



Kunnskap for en bedre verden



INSTITUTT FOR MATERIALTEKNOLOGI

FTHINGMAT - MATERIALTEKNOLOGI

Cellulosebaserte membraner i vanadium strømningsbatteri
Cellulose Based Membranes in Vanadium Flow Battery

Bacheloroppgave

Prosjektnummer: IMA-B-19-2023

Innleveringsdato: 20.05.2023

Gradering: Åpen

Forfattere: Mathias Karlsen, Torbjørn Stolt Rismark og Ulrik Moss Grini

Intern veileder: Gerhard H. Olsen

Oppdragsgiver: Bryte AS

Ekstern veileder: John Trygve Angvik

Forord

Denne rapporten ble skrevet i sammenheng med bachelorutdanningen i materialteknologi ved Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet, Fakultet for naturvitenskap. Oppgaven er verdt 20 studiepoeng, og er avsluttende for studiet.

Oppgaven er skrevet i samarbeid med Bryte AS, og har som formål å studere egenskapene til en cellulosebasert membran, Cellfion HPW, i et vanadium strømningsbatteri. To standardmembraner, Nafion 212 og Fumasep FAP 450, ble testet parallelt med Cellfion HPW for å kunne sammenligne gjennomsnittlig effektivitet, kapasitetstap, væskeopptak og generell ytelse i battericellen.

Først og fremst vil vi takke vår interne veileder, Gerhard H. Olsen, for god veiledning og gode diskusjoner knyttet til fagstoffet. Videre vil vi takke Liv Anita Nonstad for veiledning på lab, og Jacob J. Lamb for gode innspill rundt testoppsettet. Avslutningsvis vil vi gjerne takke vår eksterne veileder John Trygve Angvik for en spennende oppgave og gode innspill.

Sammendrag

Ettersom bruken av intermitterende energikilder har økt de siste årene, har behovet for å kunne lagre denne energien til senere bruk også økt. For å kunne oppnå dette har utvikling av nye batteriteknologier eksplodert i nyere tid, noe som ledet til oppdagelsen av vanadium strømningsbatteri (VRFB). En av problemene med VRFB er at den er avhengig av membraner som ofte står for en betydelig del av den totale kostnaden for hele batterisystemet. I den sammenheng ble en nyutviklet cellulosebasert membran (Cellfion HPW) testet og sammenlignet med mer etablerte alternativer (Nafion 212 og Fumasep FAP 450). Fordelen med cellulosebaserte membraner er at de har lav kostnad, er biologisk nedbrytbare og kan utvinnes fra lett-tilgjengelige naturlige kilder.

For å sammenligne de ulike membranene ble det gjennomført opp- og utladningssykluser med potensiostat, der batterikapasitet og effektivitet ble regnet ut. For å se på væskeopptaket ble membranene veid før og etter forsøket. Testene viste at Cellfion HPW hadde lavere gjennomsnittlig coulombsk-, energi- og spenningseffektivitet enn både Nafion 212 og Fumasep FAP 450. Det ble vist at Fumasep FAP 450 hadde det høyeste væskeopptaket, mens Nafion 212 hadde det laveste. Resultatene fra forsøket ble sammenlignet med annen publisert forskning innenfor fagfeltet, og det foreslås videre arbeid for å skaffe enda mer kunnskap. For videre tester blir det anbefalt å bruke et større elektrolyttvolum, ta i bruk hydraulisk shunt for å regulere væsknivået i reservoarene, og gjennomføre flere paralleller for å finne ut hvordan de ulike parameterne som strømningshastighet og strømtetthet spiller inn på ytelsen til batteriet.

Abstract

As the use of intermittent energy sources has increased in recent years, the need to be able to store this energy for later use has also increased. To fulfill this need, the development of new battery technology has exploded and resulted in the discovery of the vanadium redox flow battery (VRFB). One of the problems with the VRFB is that it relies on membranes which often account for a significant part of the total cost of the entire battery system. To find a possible solution to this problem, a newly developed cellulose-based membrane (Cellfion HPW) has been tested and compared with more established alternatives (Nafion 212 and Fumasep FAP 450). The advantage of cellulose-based membranes is their low cost, that they are biodegradable and can be extracted from readily available natural sources.

In order to compare the various membranes, charge-/discharge cycles were carried out with a potentiostat, where the battery capacity and the efficiency were calculated. To look at the liquid uptake, the membranes were weighed before and after the experiment. The tests showed that Cellfion HPW had lower average coulombic, energy and voltage efficiencies than both Nafion 212 and Fumasep FAP 450. Fumasep FAP 450 showed the highest liquid uptake, while Nafion 212 had the lowest. The results from the experiment were compared with other published research within the field, and further work is proposed to obtain even more knowledge. For further tests, it is recommended to use a larger electrolyte volume, use a hydraulic shunt to regulate the liquid levels in the reservoirs, and carry out several parallels to find out how the various parameters such as flow rate and current density affect the performance of the battery.

Innholdsfortegnelse

Forord	i
Sammendrag	ii
Abstract	iii
1 Innledning	1
2 Teori	2
2.1 Strømningsbatteri	2
2.1.1 Generelt om strømningsbatteri	2
2.1.2 Vanadium strømningsbatteri	2
2.1.3 Battericelle	3
2.2 Grunnleggende prinsipper for testing av VRFB	4
2.2.1 Effektivitet av batteri	4
2.2.2 Avhengighet av konsentrasjon	4
2.2.3 Elektrokjemisk potensial	5
2.2.4 Første oppladning	6
2.3 Membranteknologi	7
2.3.1 Membraner	7
2.3.2 Ønskelige egenskaper ved membraner	8
2.3.3 Cellfion-membraner	8
2.3.4 Nafion 212	9
2.3.5 Fumasep FAP 450	9
2.4 Faktorer som påvirker ytelsen til battericellen	9
2.4.1 Væsketransport	9
2.4.2 Strømningshastigheter	11
2.4.3 Strømtetthet	12
2.4.4 Temperaturpåvirkning	12
3 Materialer og metode	14
3.1 Materialer	14
3.2 Demontering, rengjøring og montering	15
3.3 Elektrolytt	16
3.4 Potensiostat og pumpe	16
3.5 Fremgangsmåten for opp- og utladningssykluser	17

3.6	Måling av væskeopptak i membranene	17
3.7	Måling av væsketransport gjennom membranen	18
3.8	Temperaturmålinger	18
4	Resultater	19
4.1	Nafion 212	19
4.2	Fumasep FAP 450	20
4.3	Cellfion HPW	21
4.4	Sammenligning	22
5	Diskusjon	25
5.1	Gyldighet av resultatene fra Nafion 212 og Fumasep FAP 450	25
5.2	Sammenligning av effektivitet	25
5.3	Sammenligning av batterikapasitet og væsketransport	26
5.4	Væskeopptak	28
6	Konklusjon	28
	Referanser	29
	Vedlegg	31
A	Erfaringer	31
B	Temperaturmålinger og strømningshastighet	33
C	Cellfion HPW-målinger ved 70 mL	34

1 Innledning

Med skifte mot et grønnere samfunn har nødvendigheten for pålitelig energiforsyning og fornybare energikilder som sol, vind og vannkraft gått til vær. Spesielt sol og vind er intermitterende energikilder som har dannet et behov for en form for kompensasjon. En løsning på dette kan være energilagring, der strømmettet kan avlastes ved å minimere variasjoner i etterspørsel og senke prisen gjennom energieffektivisering.

I de siste årene har det blitt tatt store steg innenfor batteriteknologien, og da hovedsakelig med tanke på utviklingen og betydningen av litium-ionbatteri. Denne typen batteri er hovedsakelig brukt i mobiltelefoner, datamaskiner og diverse innenfor transportsektoren [1], men kan også brukes innenfor storskala energilagring. Dette kommer av den høye energitettheten, noe som betyr at mye energi kan bli komprimert i et litium-ionbatteri sammenlignet med andre batterier. Men det er også noen ulemper knyttet mot bruken av litium-ionbatteri, og disse er i hovedsak knyttet til sikkerheten rundt bruken av batteriene. Denne typen batteri kan ha en tendens til å overopphete, noe som kan lede til branner som kan være vanskelig å slukke [2]. Et alternativ til litium-ionbatterier som løser mange av problemene knyttet til sikkerhet kan være strømningsbatterier. Et strømningsbatteri er en form for elektrokjemisk celle som utnytter energiforskjeller mellom ulike oksidasjonstilstander, ofte metaller. Hovedforskjellen mellom litium-ionbatterier og strømningsbatterier er hvordan de lagrer energi. Strømningsbatterier lagrer energi i elektrolyttløsningen som blir pumpet gjennom battericellen, og ettersom mesteparten av elektrolyttløsningen inneholder vann blir denne teknologien ansett som svært lite brannfarlig [3].

Blant strømningsbatteriene tilgjengelig er vanadium strømningsbatterier en av de mest lovende innenfor stor-skala energilagring. Teknologien kan kontrollere energikapasitet og levert kraft separat, har lav miljøpåvirkning, lang levetid og energieffektivitet, samtidig som drift og vedlikehold er trygt og enkelt [4]. I slike batterier brukes ion-selektive membraner for å separere anolytten og katolytten. De har derfor en stor betydning for ytelsen til systemet. Å oppnå passende membranegenskaper er en av hovedutfordringene for kommersialiseringen av slike systemer [5]. Dagens vanadium strømningsbatterier er avhengige av membraner som er kostbare og forurensende. En ideell membran skal helst være billig, ha lang levetid, høy selektivitet samt minimal påvirkning på klimaet og miljøet [4]. Cellulosebaserte membraner kan potensielt løse disse utfordringene, men er fortsatt i en tidlig fase og må utprøves.

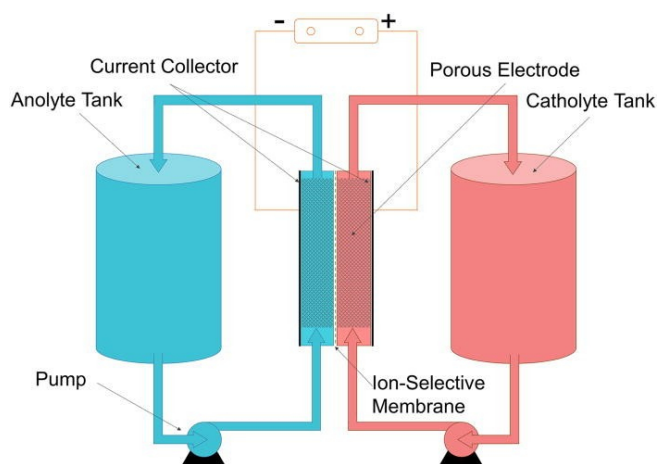
Denne bacheloroppgaven er skrevet i samarbeid med Bryte AS med den hensikt om å studere en type cellulosebasert membran og kartlegge dens egenskaper opp mot to standardmembraner, Nafion 212 og Fumasep FAP 450. Målet med oppgaven er å se på ytelsen til cellulosemembranen i et vanadium strømningsbatteri, og bruke resultatene fra forsøket til å forbedre teknologien slik at cellulosemembraner kan bli et godt alternativ til de allerede etablerte membranene som er på markedet.

2 Teori

2.1 Strømningsbatteri

2.1.1 Generelt om strømningsbatteri

Strømningsbatteri er en form for batteri hvor elektrolytten inneholder en eller flere ioner som strømmer gjennom battericellen, og konverterer kjemisk energi om til elektrisk energi. Elektrolyttløsningene er adskilt av en membran, der løsningen på hver side av membranen blir kalt anolytt og katolytt [6]. Under utladning vil anolytten oksideres hvor det blir avgitt elektroner. Elektronene går fra anolytten til katolytten gjennom en ekstern krets og fører til at katolytten reduseres. Det er denne elektrontransporten som produserer strøm. Membranens hovedoppgave er å holde løsningen adskilt og opprettholde elektronøytralitet ved å slippe gjennom kationer eller anioner avhengig av type membran. Elektrolytten er lagret i reservoarer og pumpes gjennom battericellen, og det er størrelsen på disse reservoarene som avgjør kapasiteten til battericellen [7]. Battericellen vil fungere som et sekundærbatteri, altså vil det være mulighet for å lade opp cellen etter endt utladning [8]. Figur 1 viser hvordan en enkeltcelle i et strømningsbatteri kan se ut [3].

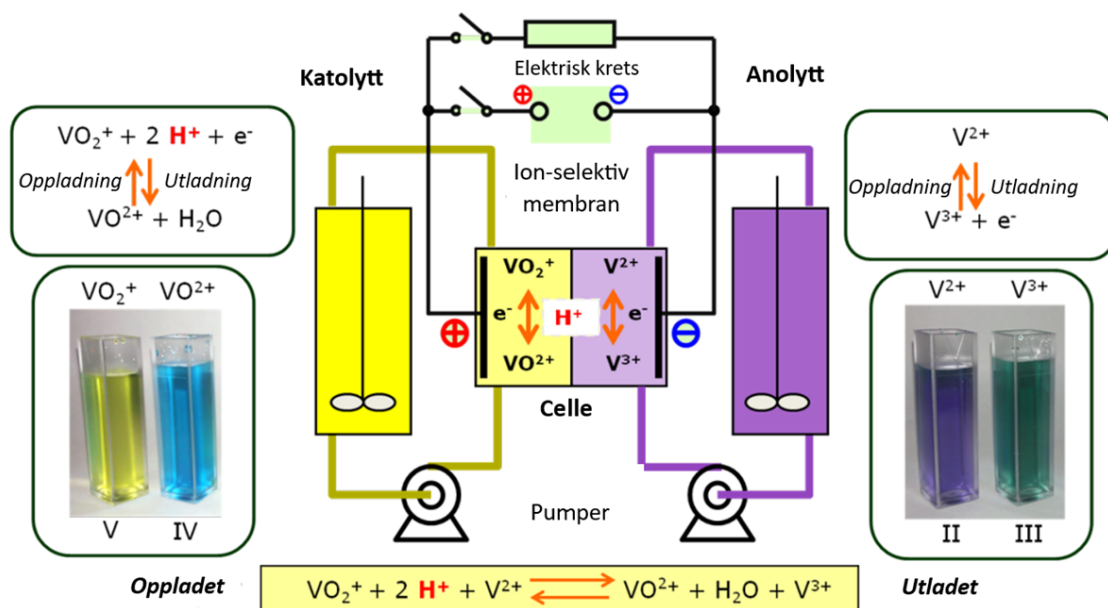


Figur 1: Sjematisk framstilling av en enkeltcelle i et strømningsbatteri [3]

2.1.2 Vanadium strømningsbatteri

Vanadium strømningsbatterier (VRFB) er ansett som en viktig teknologi innenfor batteri-industrien og er per nå det strømningsbatteriet som har størst sjanse for å bli kommersialisert for større energilagringsanlegg [9]. En av aspektene som gjør at VRFB skiller seg ut fra andre typer strømningsbatteri kommer av at den har samme type elektrolytt i begge halvcellene. Dette gjør at forurensing gjennom membranene kun fører til midlertidig tap av kapasitet så lenge den totale mengden vanadium i løsningen holder seg konstant [10]. Elektrolytten består av vanadyl(IV)sulfat (VO_2SO_4) og vanadium(III)sulfat ($\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$) i en løsning av fortynnet svovelsyre, med en liten del fosforsyre for termisk stabilitet [11]. Årsaken til at denne type strømningsbatteri kan fungere kommer av at vanadium kan eksistere i fire ulike oksidasjonstilstander (+V, +IV, +III og +II). Disse vil henholdsvis tilhøre ionene VO_2^+ , VO^{2+} , V^{3+} og V^{2+} . Videre i teksten vil disse bli referert til som V^{5+} , V^{4+} , V^{3+} og V^{2+} .

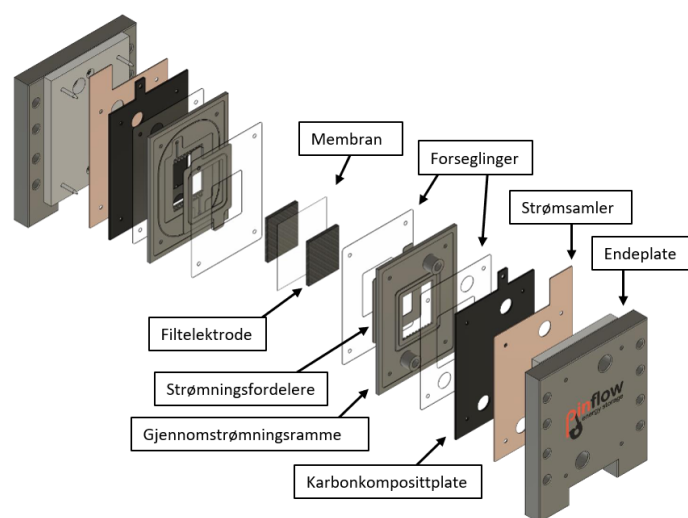
Ved utladning vil følgende prosess skje. Når elektrolytten strømmer gjennom battericellen, vil det skje en oksidasjon i anolytten der V^{2+} vil bli V^{3+} . Elektronet som blir avgitt i denne reaksjonen vil gå ut i en ekstern krets som leder til katolytten. Når elektronet kommer til katolytten vil V^{5+} ta det opp, og bli redusert til V^{4+} . Disse reaksjonene og den fullstendige reaksjonsligningen er vist i Figur 2 sammen med et typisk oppsett for vanadium strømningsbatteri. Under oppladning vil den motsatte reaksjonen skje [9].



Figur 2: Et eksempel på hvordan et VRFB-system kan se ut, samt tilhørende reaksjoner som fører til de ulike oksidasjonstilstandene og deres respektive farger [12].

2.1.3 Battericelle

Den elektrokjemiske cellen er kjernekomponenten til VRFB-systemet og har et spenningsområde på 0,8–1,6 V, med mulighet for høyere spenning når flere celler kobles i elektrisk serie. Cellene er vanligvis designet symmetrisk med to halvceller som er adskilt av en membran. Det er generelt to typiske utforminger som brukes, en basert på bruk av porøse filtelektroder og den andre med strukturerte bipolare plater. Bruk av bipolare plater er mer komplisert og ofte dyrere, men gir mer fleksibilitet i design og muliggjør høyere energitettheter. I typisk filt-baserte design, som vist i Figur 3, beveger elektrolytten seg gjennom karbon-baserte filtelektroder. Disse vil typisk være et par millimeter tykke og vil fungere som elektrodene i batterisystemet. Filtelektroden ligger i en gjennomstrømningsramme som distribuerer elektrolytten i cella. Deretter brukes grafittbaserte bipolare plater (karbonkomposittplater) til å tette de individuelle cellene hydraulisk, samtidig som de leder strøm til naboceller, eller i tilfelle for enkeltceller, til kobberplater (strømsamlere) som leder strøm inn og ut av cella [11].



Figur 3: En typisk sammensetning for battericeller av type filt-basert design med tilhørende komponenter [13].

På grunn av den syreholdige elektrolytten blir alle deler av systemet som er i kontakt med elektrolytten, designet fritt for metall. Det vanligste å bruke er polypropylen (PP) og polyvinylklorid (PVC). Samtidig må de to elektrolyttene beskyttes mot oksidering fra oksygen i lufta, hvor særlig V^{2+} vil reagere og føre til tap av kapasitet i battericellen. Dette gjøres ved å boble anolyttløsningen med nitrogen, og skape en inert atmosfære rundt elektrolytten [11].

2.2 Grunnleggende prinsipper for testing av VRFB

2.2.1 Effektivitet av batteri

Effektivitet er en mye brukt parameter for å beskrive ytelsen til et batteri. Det kan defineres som forholdet mellom energi som går ut av systemet mot det som går inn. Den er definert mellom 0 og 100 %, der 100 % tilsvarer et system med null tap. For å standardisere resultatene brukes derfor vanligvis energieffektivitet (EE), coulombsk effektivitet (CE) og spenningseffektivitet (VE). Dette gjøres gjennom sykliske opp- og utladninger av elektrolytten.

Energieffektivitet er forholdet mellom tilgjengelig og lagret energi, coulombsk effektivitet er forholdet mellom tilgjengelig og lagret strøm og spenningseffektivitet er forholdet mellom energieffektivitet og coulombsk effektivitet. Dette er vist i henholdsvis Ligning 1,2 og 3 som

$$EE = \left| \frac{\int_0^{t_{\text{utladning}}} V \cdot j_{\text{utladning}} dt}{\int_0^{t_{\text{oppladning}}} V \cdot j_{\text{oppladning}} dt} \right| \cdot 100\% \quad (1)$$

$$CE = \left| \frac{\int_0^{t_{\text{utladning}}} j_{\text{utladning}} dt}{\int_0^{t_{\text{oppladning}}} j_{\text{oppladning}} dt} \right| \cdot 100\% \quad (2)$$

$$VE = \frac{EE}{CE} \cdot 100\% \quad (3)$$

der $j_{\text{utladning}}$ og $j_{\text{oppladning}}$ er cellens strømtettheter ved utladning og oppladning. V står for spenningen, mens $t_{\text{oppladning}}$ og $t_{\text{utladning}}$ er henholdsvis tiden det tar for opp- og utladning for en syklus innenfor det definerte spenningsområdet [14].

Strømtettheten er avhengig av størrelsen på det aktive område i cellen, og i et strømningsbatteri vil dette være det fuktete membranområdet som tilsvarer størrelsen på filelektroden. Strømtettheten kan derfor bli funnet ved å ta antall ampere som er i systemet delt på det aktive området.

Hvis forsøk gjøres med konstant strømtetthet i opp- og utladningen, kan formelen til (CE) forkortes til

$$CE = \frac{t_{\text{utladning}}}{t_{\text{oppladning}}} \cdot 100\% \quad (4)$$

2.2.2 Avhengighet av konsentrasjon

Gjennom en oppladning- eller utladningssyklus vil konsentrasjonen av ioner endres, noe som også vil endre det elektrokjemiske potensialet til systemet. Dette måles ved bruk av Nernsts ligning som viser sammenhengen mellom reduksjonspotensialet, standard elektrodepotensialet, temperatur og konsentrasjonen (aktiviteten) til ionene i løsningen. I avhandlingen til Blanc er Nernsts ligning utledet for å finne spenningen ved likevekt hos en enkeltcelle som

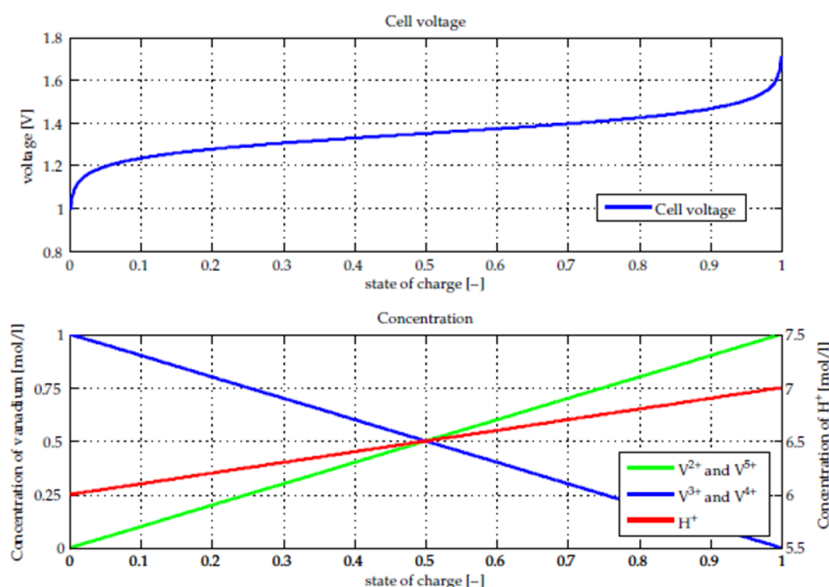
$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left\{ \left(\frac{c_{V^{5+}} \cdot c_{H^+}^2}{c_{V^{4+}}} \right)_{\text{katolytt}} \cdot \left(\frac{c_{V^{2+}}}{c_{V^{3+}}} \right)_{\text{anolytt}} \right\} \quad (5)$$

der E er forskjellen i potensial mellom anolytt og katolytt, E^0 er standard elektrodepotensialet og brukes når aktiviteten av ionene kan bli antatt til å være 1, R er gasskonstanten, T er temperatur, F er Faradays konstant og n er antall elektroner involvert i hver reaksjon som i dette tilfellet er 1 [9]. Neglisjeringen av aktivitet fører til en lav feilmargin, under 2 % ifølge avhandlingen, og er derfor en god simplifisering. Ligning 5 viser også hvilke ioner som er til stede i hvilken elektrolytt, hvor $c_{V^{5+}}$ osv. er konsentrasjonene til de ulike ionene. Det første leddet i ligningen viser reaksjonspotensialet ved standard tilstand og det andre leddet er et uttrykk for avviket fra denne tilstanden.

For å indikere hvor mye energi som er igjen i batteriet brukes måleenheten State of Charge (SoC) eller ladenivå oversatt til norsk. Den varierer mellom 0, i fullt utladet tilstand, og 1, når batteriet er helt oppladet. Dette kan vises kvantitativt i Ligning 6 gjennom konsentrasjonene av de forskjellige vanadiumionene [9].

$$SoC = \left(\frac{c_{V^{2+}}}{c_{V^{2+}} + c_{V^{3+}}} \right) = \left(\frac{c_{V^{5+}}}{c_{V^{5+}} + c_{V^{4+}}} \right) \quad (6)$$

Figur 4 bruker Nernsts ligning og SoC til å illustrere sammenhengen mellom cellespenningen og konsentrasjonen av protoner (H^+) og de ulike vanadiumionene i elektrolyttene. Den øverste grafen i Figur 4 viser potensialet i cella som en funksjon av SoC . Dette er et teoretisk eksempel hvor ingen elektrisk strøm går gjennom cella og potensialet er derfor i dette tilfellet åpen krets potensialet, dvs. bare avhengig av konsentrasjonen av ionene. Den nederste grafen viser hvordan konsentrasjonen av ioner endres med ladenivå [9].



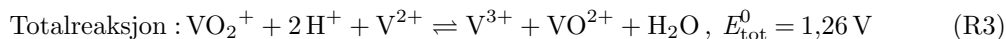
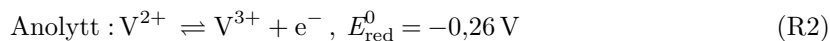
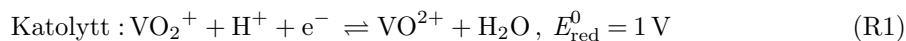
Figur 4: Topp: Cellespenning mot SoC ved 25 °C. Bunn: Proton H^+ og vanadiumion-konsentrasjoner mot SoC ved 25 °C [9].

2.2.3 Elektrokjemisk potensial

Spenningen i battericellen bestemmes av potensialene til reaksjonene ved elektrodene:

$$E_{\text{celle}}^0 = E_{\text{katolytt}}^0 - E_{\text{anolytt}}^0 \quad (7)$$

Med standard reduksjonspotensialene målt opp mot en standard hydrogenelektrode kan det bli vist utfra Reaksjon 1 og 2, og ved å bruke Ligning 7, at cellespenningen til den fullstendige reaksjonen ved 25 °C blir 1,26 V som vist i Reaksjon 3 [9]. Alle reaksjonene er ved utlading av batteriet.



Denne cellespenningen er ved likevekt, og vanligvis kan Nernsts ligning brukes ved ulike ionekonsentrasjoner, men når det kobles til en strøm vil likevektstilstanden bli brutt og cellepotensialet avviker. Denne forskjellen representerer energien som kreves for å «tvinge» redoksreaksjonen til å starte og kalles vanligvis overspenning.

Det er ulike typer overspenninger. Aktiveringsoverspenning (η_{akt}) er energien som kreves for å initiere en ladningsoverføring mellom reaktantene og elektrodene. Konsentrasjonsoverspenning (η_{kons}) kommer av massetransport via diffusjon fra bulk-løsningen til elektrodeoverflaten. Samtidig påvirkes cellespenningen av motstanden i materialene cella består av, og dette kalles ohmske tap (η_{ohm}). Ohmske tap skjer hovedsakelig i elektrodene, de bipolare platene, strømsamlerne, ledningene, elektrolytten og membranen. Under utladning fører overspenningene til redusert tilgjengelig spenning og energi, noe som må kompenseres for under oppladning i form av økt spenning. Disse overspenningene er per definisjon alltid positive og kan brukes for å finne den nødvendige cellespenningen, se Ligning 8 [9].

$$U_{\text{celle}}(t) = U_{\text{OCV}}(t) \pm U_{\text{tap}}(t) = U_{\text{OCV}}(t) \pm (\eta_{\text{akt}} + \eta_{\text{kons}} + \eta_{\text{ohm}}) \quad (8)$$

U_{celle} er det reelle cellepotensialet, U_{OCV} er åpen-krets potensialet og U_{tap} er de samlede tapene grunnet overspenning. Tapet vil være negativt ved utladning og positivt ved oppladning [11].

Overspenning er avhengig av elektrolyttsammensetning, cellegeometri, materialer brukt og driftsforholdene, noe som gjør det vanskelig å bestemme nøyaktig hvor stor totalsummen av alle bidragene vil være. Som konsekvens av overspenningen vil, i tilfelle for VFRB, åpen kretspotensialet til oppladet celle omtrentlig være 1,6 V og 0,8 V i utladet tilstand [11].

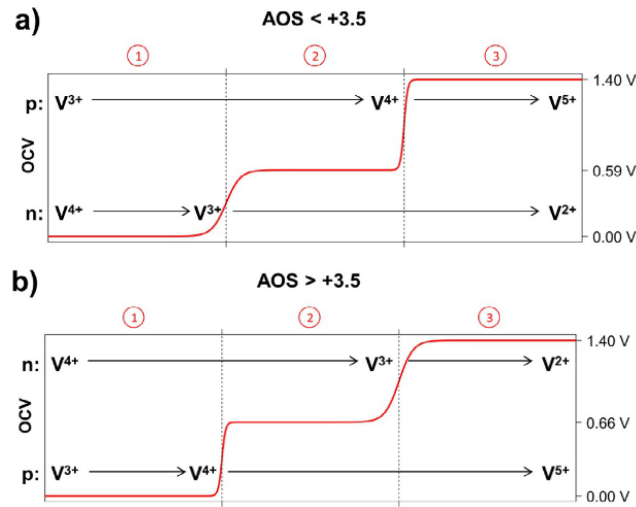
Ettersom elektrolytten er vandig, vil elektrostabiliteten til vann begrense oppladningsspenningen. Avhengig av hva slags material elektroden er lagd av og pH-verdien til løsningen, vil vann bli brutt ned til hydrogen og oksygen ved visse potensialer. For eksempel vil bruk av platina som elektrodematerialet gjøre at vann brytes ned ved ca. 1,23 V, lenge før batteriet er fullt oppladet. Det brukes derfor karbonbaserte materialer som er dårligere katalysatorer for vann. Dette øker stabiliseringsområde til rundt 1,7–1,9 V, noe som resulterer i en øvre spenningsgrensen på rundt 1,65 V [11].

Hvis denne grensen blir oversteget så vil det først føre til en interkalasjon av ioner i elektrodematerialet på katoden. Samtidig dannes det meget reaktivt oksygen, som reagerer videre med elektrodematerialet og blir til karbondioksid. Begge vil føre til en irreversibel økning i intern motstand og tap av ytelse. På anoden vil det isteden dannes hydrogen, vanligvis neglisjerbare mengder, som kan reagere eksplosivt med atmosfærisk oksygen hvis det ikke blir tatt hensyn til [11].

2.2.4 Første oppladning

Ved bruk av en elektrolyttløsning bestående av en blanding av V^{3+} - og V^{4+} -ioner, vil første oppladning oppføre seg annerledes i forhold til de neste syklusene. Dette er fordi elektrolytten må reagere gjennom flere steg for å til slutt bli ren V^{2+} og V^{5+} . For anolytten vil først all V^{4+} reduseres til V^{3+} , deretter vil all V^{3+} reduseres videre til V^{2+} . For katolytten vil først all V^{3+} oksideres til V^{4+} , deretter vil all V^{4+} oksidere videre til V^{5+} . En elektrolytt med 1:1 forhold mellom V^{3+} og V^{4+} , altså AOS (gjennomsnittlig oksidasjonstall) lik +3,5, vil ikke ha noe spenningsplata for reaksjonene i oppladningskurven. En elektrolytt som har $\text{AOS} \neq +3,5$, vil derimot ha en

oppladningskurve som gjennomgår flere steg med spenningsplataer. Hvilke reaksjoner som skjer i de forskjellige stegene, avhenger av om det er mer V^{3+} ($AOS < +3,5$) eller V^{4+} ($AOS > +3,5$) i den opprinnelige løsningen. Figur 5 viser hvordan disse stegene vil se ut for henholdsvis $AOS < +3,5$ og $AOS > +3,5$ [15].



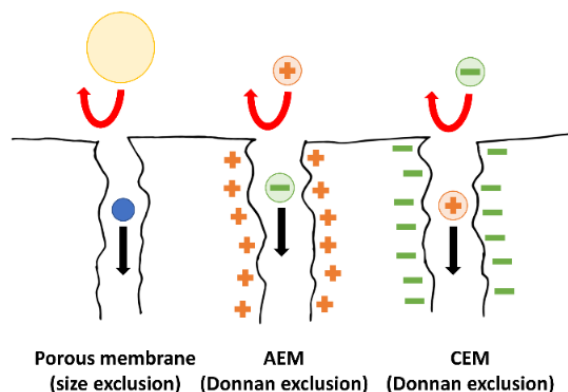
Figur 5: Steg i oppladningskurve for a) $AOS < +3,5$ og b) $AOS > +3,5$ [15].

2.3 Membranteknologi

2.3.1 Membraner

Membranen i batteriet skiller de to halvcellene fra hverandre og forhindrer bevegelse av vanadium-ioner og elektroner for å henholdsvis unngå selvutladning og kortslutning [6]. Membranen tillater derimot bevegelse av spesifikke typer ioner mellom halvcellene for å opprettholde elektronøytraliteten i elektrolyttløsningene, og lukker kretsen i batteriet [4]. Membraner vil ikke utelukkende være begrenset til VRFB, men brukes også innenfor andre industrier som blant annet brenselcelleindustrien [16].

Det finnes flere typer membraner. De mest vanlige er ion-selektive membraner som er videre delt opp i kation-selektive membraner (CEM), der Nafion er den mest kjente av disse, og anion-selektive membraner (AEM). Membrantypene er navngitt ettersom hvilken type ion de tillater å passere gjennom. Figur 6 viser de forskjellige mekanismene for ionetransport til forskjellige typer membraner. For CEM og AEM er det henholdsvis de negativt ladede gruppene og positivt ladede gruppene ved overflaten som gjør at CEM tiltrekker kationer, mens AEM tiltrekker anioner. Dette kalles Donnan-ekskluderings-effekten [17]. Fordelene med CEM er høy ionisk konduktivitet og enkel syntetisk fremstilling, mens ulempene er at de har høy permeabilitet av vanadium-ioner som fører til lav coulombsk-effektivitet. AEM derimot, har lav vanadium-permeabilitet på grunn av Donnan-ekskluderings-effekten, men har lav ionisk konduktivitet som fører til dårlig spennings-effektivitet [4].



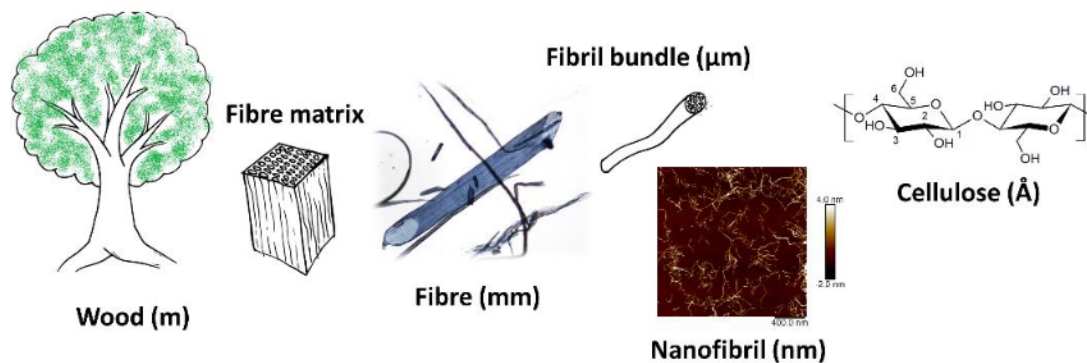
Figur 6: Illustrasjon av de forskjellige mekanismene for ionetransport i ulike membraner [18].

2.3.2 Ønskelige egenskaper ved membraner

Ønskede egenskaper for en membran i et VRFB er høy selektivitet, høy ionisk konduktivitet, lav permeabilitet for vanadium-ioner, kontrollert vannopptak, lav elektrisk motstand, god kjemisk stabilitet og mekanisk styrke, samt lav produksjonskostnad og bærekraftighet [4]. Høy selektivitet og lav permeabilitet for vanadium-ioner er viktig for å forhindre at vanadium-ioner migrerer gjennom membranen, noe som kan føre til selv-utladning av batteriet og tap av kapasitet [19]. Høy ionisk konduktivitet er viktig for å oppnå lav resistivitet og høy spenningseffektivitet. Lav elektrisk motstand vil øke ytelsen til batteriet, og kan blant annet oppnås ved å redusere tykkelsen til membranen [5]. Membranen bør ha god kjemisk stabilitet siden elektrolytten i VRFB er sterkt oksiderende og sur [4]. En membran med lav kjemisk stabilitet vil gjøre at membranen degraderer og ytelsen til batteriet synker. Vannopptak i membranene er nødvendig fordi vann opptrer som en mobil fase for å legge til rette for proton-konduktivitet. Et overflødig vannopptak derimot, vil redusere den mekaniske styrken til membranen ved at det absorberte vannet mykner opp membranen [20]. Derfor er det viktig å kontrollere vannopptaket for å redusere svelling og forhindre tap av mekanisk styrke. Membranen står for en betydelig del av kostnaden til et batterisystem. For et 0,25 MWh system står den for 44 % av den totale kostnaden, mens for et 4 MWh system står den for 27 % [4]. En lavere produksjonskostnad vil gjøre strømningsbatterier mer kommersielle og tilgjengelige. Alle disse kravene og egenskapene gjør membranen til en kritisk komponent til batteriet.

2.3.3 Cellfion-membraner

Cellfion-membraner er basert på nanocellulose/nanofibriller utvunnet av trær [21]. Membraner basert på nanocellulose har som fordel at de har lav kostnad, er biologisk nedbrytbare og kan utvinnes fra lett tilgjengelige naturlige kilder [22]. Nanocellulose blir fremstilt ved å separere det fra den hierarkiske strukturen til cellulosefiber enten kjemisk, mekanisk eller ved en kombinasjon av disse, se Figur 7. Nanocellulosen har en høy konsentrasjon av hydroksyl-grupper (funksjonelle grupper med $-OH$) på overflaten av cellulose-kjedene som gjør at mange forskjellige funksjonaliteter er mulig ved hjelp av kjemisk modifisering [22]. Å oksidere cellulose for å introdusere ioniske grupper på overflaten av fibre, for så å sulfonere materialet, er en type kjemisk modifisering som kan gjøres for å gi materialet membran-egenskaper [18].



Figur 7: Den hierarkiske strukturen til cellulose [18].

2.3.4 Nafion 212

Nafion 212 er membraner av kjemisk stabilisert perfluorsulfonsyre (PFSA) av typen polytetrafluoretylen (PTFE) kopolymerer. Fordelen med å bruke kjemisk stabil PFSA og PTFE framfor å bruke den ustabiliserte motparten kommer av at det slippes ut betraktelig færre fluor-ioner, noe som kan vise til forbedret kjemisk motstandsdyktighet. Denne typen membran er en form for CEM [23]. Verdier for energieffektivitet og coulombsk effektivitet for Nafion 212 ved en strømtetthet på 160 mA cm^{-2} og strømningshastighet på $1,2 \text{ L min}^{-1}$ er henholdsvis 82 % og 97–98 % [24].

2.3.5 Fumasep FAP 450

Fumasep FAP 450 er en ikke-forsterket, fluorert anion-selektiv membran produsert av FuMA-tech. Membranen har lav resistans, lav permeabilitet for vanadium-ioner, god mekanisk stabilitet, god stabilitet i sure miljøer, liten grad av svelling og vil ha et vannopptak på 12–18 % i vanadylsulfat ved $25 \text{ }^\circ\text{C}$ [25]. I et forsøk gjennomført av Monteiro et al. ble det vist at coulombsk effektivitet, energieffektivitet og spenningseffektivitet ved en strømtetthet på 40 mA cm^{-2} ligger på henholdsvis ca. 75 %, ca. 50 % og ca. 65 % [26].

2.4 Faktorer som påvirker ytelsen til battericellen

2.4.1 Væsketransport

Batterikapasitet er mengden elektrisk ladning et batteri kan akkumulere ved oppladning med konstant strøm fra utladet tilstand til en gitt øvre spenningsgrense. Ved utladning vil batterikapasiteten være mengden elektrisk ladning et batteri kan frigjøre ved konstant strøm fra oppladet tilstand til en gitt nedre spenningsgrense [27]. Ligning 9 og 10 viser hvordan henholdsvis batterikapasitet ved oppladning (C_o) og utladning (C_u) beregnes der I er strøm, $t_{\text{oppladning}}$ er tiden det tar å lade opp til den øvre spenningsgrensen og $t_{\text{utladning}}$ er tiden det tar å lade ut til den nedre spenningsgrensen.

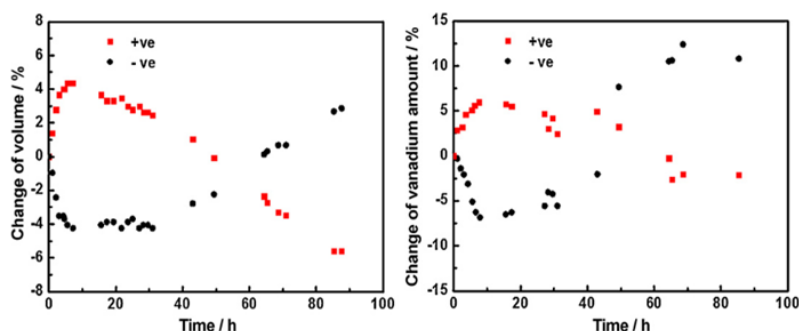
$$C_o = \int_0^{t_{\text{oppladning}}} I dt = It_{\text{oppladning}} \quad (9)$$

$$C_u = \int_0^{t_{\text{utladning}}} I dt = It_{\text{utladning}} \quad (10)$$

En av hovedårsakene til kapasitetstap i VRFB skyldes uønsket transport av vannmolekyler og vanadiumioner gjennom membranen. Når batteriet gjennomgår en oppladning eller utladning, vil protoner migrere gjennom membranen for å vedlikeholde laddningsbalansen i løsningen. I enkelte

tilfeller vil et vannmolekyl feste seg til protonet, noe som vil bidra til en volum-ubalanse mellom anolytten og katolytten. Hvis battericellen har en CEM vil katolytten ha mer væske enn anolytten ved endt syklus. Det motsatte vil være tilfellet hvis battericellen har en AEM. Avhengig av type membran vil det også kunne være ionetransport av sulfationer og bisulfationer ved ulike diffusjonshastigheter [28]. Tykkelsen på membranen påvirker også transport av vanadiumioner, der en redusert tykkelse fører til økt transport grunnet lavere motstand [5]. Dette gjelder spesielt for CEM hvor transport av vanadiumioner gjennom membranen skjer hyppigere. Sun et al. fant ut at de ulike oksidasjonstilstandene til vanadium diffunderte gjennom en Nafion 115-membran med ulike hastigheter. Det ble observert at V^{2+} hadde den høyeste diffusjonshastigheten, og V^{3+} hadde den laveste. Relativt sett ble rangeringen fra raskest til trege $V^{2+} > V^{4+} > V^{5+} > V^{3+}$ [29].

Sun et al. undersøkte i 2010 sammenhengen mellom vandring av vanadiumioner og vannmolekyler gjennom en Nafion 115 membran. Ved å undersøke et VRFB med en *SoC* på 0 fant de ut at forflytningen av vann gjennom membranen under selvutladning i hovedsak skyldes transport av protoner som er bundet med vannmolekyler, og osmotisk trykk som følge av konsentrasjonsforskjeller av vanadiumioner på hver side av membranen. Av disse to pådriverne vil osmose stå for 75 % av vanntransporten mellom anolytt og katolytt. Forskningsgruppen undersøkte også hvordan vanadiumionene ville forflytte seg i et batteri som gjennomgikk selvutladning med en opprinnelig *SoC*-verdi på 0,65. Disse resultatene er vist i Figur 8. Det ble observert at volumet i katolytten økte de første 7 timene, mens volumet i anolytten minket i samme tidsrom. Volumet i katolytten begynte deretter å synke, mens volumet i anolytten begynte å stige. Når *SoC* nådde en verdi på 0,55 var det ingen netto utveksling av vanadiumioner, altså transporten av V^{2+} og V^{3+} fra anolytt til katolytt var lik transporten av V^{4+} og V^{5+} fra katolytt til anolytt. Når battericellen hadde en *SoC*-verdi over 0,55 var det en netto transport av vanadium-ioner gjennom Nafion 115 membranen fra anolytt til katolytt, og ved *SoC* lavere enn 0,55 var det en netto transport av vanadiumioner i motsatt retning [29].

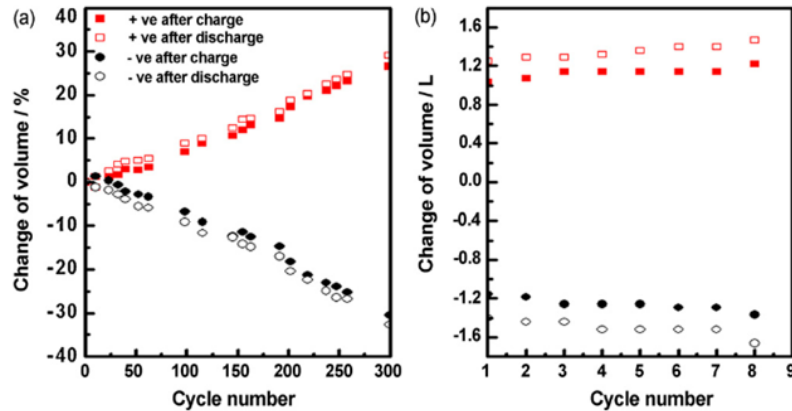


Figur 8: Endring av volum og vanadiummengde i anolytten og katolytten ved selvutladning fra en opprinnelig *SoC* lik 0,65. Her vil +ve vise endring for katolytten, og -ve viser endring for anolytten [29].

Studien til Sun et al. viste også til at transport av vanadium og vann gjennom Nafion 115 ikke kun var et fenomen som skjedde under selvutladning av batteriet, men også kan skje under oppladning og utladning. Denne transporten vil bidra til elektrolytt-ubalanse mellom reservoarene, og tap av kapasitet for cellen, der reservoaret med minst elektrolytt-volum vil avgjøre kapasiteten til systemet [28].

Figur 9 viser hvordan volumet i katolytten og anolytten endret seg ettersom battericellen gjennomgikk 300 sykluser. Figuren viser at nettotransporten av vanadiumioner er fra anolytt til katolytt. Ved vanntransport gjennom membranen under oppladning og utladning ble det observert sammenlignbare resultater med testene for selvutladning. Under oppladning minket volumet i katolytten, og under utladningen minket volumet i anolytten. Over mange sykluser vil det være en netto økning av volum i katolytten, som samsvarer med transporten av vanadiumioner og resultatene fra testene med selvutladning. Pådriverne for vanntransport gjennom membranen er vanadiumioner med et bundet vannmolekyl, protoner med et bundet vannmolekyl som skal utjevne ladningen i løsningen, vann drevet av osmose og protoner med et bundet vannmolekyl som er nødvendig for å lage en indre krets i løsningen. Av disse fire faktorene er det den sistnevnte som er primærforskjellen mellom prosessen for selvutladning og oppladning/utladningssykluser. For mange sykluser

vil transporten av vanadiumioner med et bundet vannmolekyl og osmose stå for mesteparten av vannoverføring gjennom membranen [29].

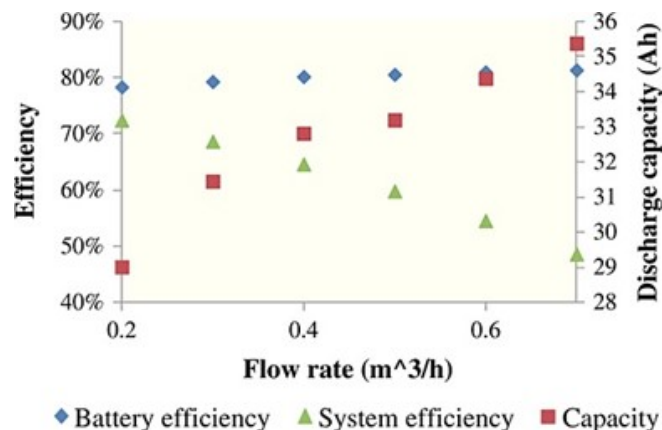


Figur 9: Endring av volum i anolytt og katolytt under oppladning/utladning. Her vil +ve vise endring for katolytten, og -ve viser endring for anolytten [29].

For å motvirke dette problemet kan det introduseres en hydraulisk shunt. Dette er en kanal som kobles til batterisystemet, mellom de to reservoarene, for å balansere løsningene passivt. Dette kan gjøres med en enkel dyse og ventil på hvert reservoar som er koblet sammen med en slange. En annen løsning som har vist gode resultater er vekslende anion- og kationselektive membraner, men dette vil bare være aktuelt når flere battericeller er koblet i serie. Denne løsningen har vist å kunne redusere væsketransport mellom reservoarene, og dermed redusere kapasitetstapet [28].

2.4.2 Strømningshastigheter

Elektrolyttens strømningshastighet påvirker for det meste massetransport, dvs. konsentrasjonsoverspenning. Høyere hastighet fører generelt til lavere overspenning og derfor mindre energi brukt for å transportere ioner i løsningen. Dette kan derimot føre til høyt trykkfall, noe som ikke vil være ønskelig med tanke på energitap. Samtidig vil høyere hastighet kreve mer energi fra pumpa, som kan redusere den totale energieffektiviteten til hele systemet. Figur 10 viser hvordan strømningshastighet påvirker VRFB sin energieffektivitet, systemets totale effektivitet og kapasitet ved utladning. Energieffektivitet og kapasitet øker ved høyere hastigheter, mens systemeffektiviteten blir redusert. Dette er en generell sammenheng og vil variere med type VRFB-system og strømtettheter. Det er derfor nødvendig å finne den optimale strømningshastigheten for det systemet det gjelder [6].



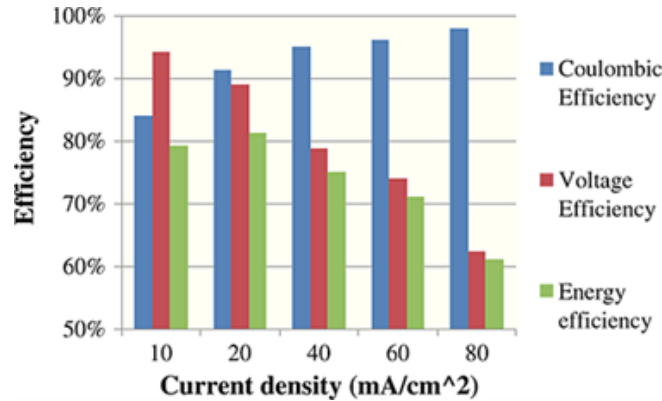
Figur 10: Batteriets energieffektivitet, systemeffektivitet og kapasitet sin avhengighet av strømningshastighet [6].

Energien som kreves for å pumpe elektrolytt gjennom cellen tilsvarer vanligvis rundt 5 % av den totale energien til systemet. Dette kan optimaliseres gjennom regulering av strømningshastighet i forhold til *SoC*. Ved utladning av batteriet, vil det ved høy *SoC* kreve en lavere strømningshastighet

enn ved lav SoC . Dette kommer av at konsentrasjonen av aktive ioner reduseres og fører til et resulterende økt krav for massetransport, som vil gi høyere konsentrasjonsoverspenning [11].

2.4.3 Strømtetthet

Lave verdier for strømtetthet (10 mA cm^{-2}) vil ha lavere coulombsk effektivitet enn høye (80 mA cm^{-2}) pga. lang oppladningstid, som vil føre til at mer vanadium går gjennom membranen [30]. Som følge av dette vil lavere strømtetthet også gi høyere kapasitetstap [31]. Høyere strømtetthet vil derimot føre til lavere energieffektivitet pga. det økte kravet for overspenning på elektrodene under oppladning og utladning, noe som også resulterer i lavere spenningseffektivitet. Figur 11 viser denne sammenhengen for et system med aktivt område på 700 cm^2 [6].

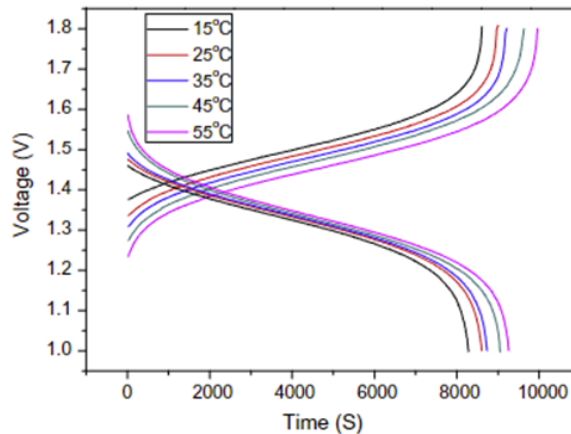


Figur 11: Batteriets coulombske-, spennings- og energieffektivitet sin utvikling som funksjon av strømtetthet [6].

2.4.4 Temperaturpåvirkning

Som i alle kjemiske reaksjoner, vil de reaksjonene som skjer i battericellen være påvirket av driftstemperaturen til cellen. Når driftstemperaturen øker, vil ionene i løsningen bevege seg raskere og kolliderer oftere. Altså vil reaksjonsraten øke med økende temperatur [32].

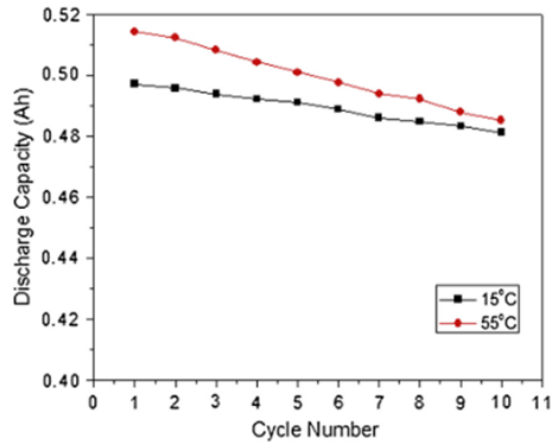
Både coulombsk effektivitet og spenningseffektivitet vil være påvirket av driftstemperaturen. Det kan vises empirisk at spenningseffektiviteten til strømingsbatteriet øker med økende temperatur, og at den coulombske effektiviteten synker med økende temperatur. En mulig forklaring for økningen i spenningseffektivitet vil være at overpotensialet for oppladning og utladning av battericellen vil minke som følge av den økte temperaturen. Ved å redusere overpotensialet vil i teorien også kapasiteten til batteriet øke [32]. Effekten av driftstemperatur på oppladning- og utladningssykluser er vist i Figur 12.



Figur 12: Effekt av driftstemperatur på oppladning- og utladningskurver ved en strømtetthet på 40 mA cm^{-2} [32].

Den coulombske effektiviteten synker på grunn av vanadiumforurensning gjennom membranen, og biprodukter fra kjemiske reaksjoner (oksygen og hydrogen). Sun et al. målte diffusjonskoeffisienten av V^{4+} -ioner gjennom en Nafion 115 membran ved forskjellige temperaturer. Resultatene viste at det diffunderte 3 % mer V^{4+} per °C ved temperaturøkning [29].

En høyere temperatur vil også påvirke kapasiteten til strømingsbatteriet når det blir gjennomført flere sykluser. Zhang et al. gjennomførte lignende forsøk med strømtetthet på 40 mA cm^{-2} og anolytt- og katolyttvolum på 20 mL, der de varierte temperaturen. Resultatene viste at forsøket som ble gjennomført ved 55 °C hadde et gjennomsnittlig kapasitetstap på 33 mAh per syklus, sammenlignet med 18 mAh per syklus for forsøket som ble gjennomført ved 15 °C [32]. Disse resultatene er vist i Figur 13.



Figur 13: Effekt av driftstemperatur på kapasitetstap ved utlading med en strømtetthet på 40 mA cm^{-2} [32].

3 Materialer og metode

3.1 Materialer

Nødvendig utstyr for utførelse av forsøket er vist i Tabell 1. Tallet i parentes bak «Pinflow Lab-cell» forteller hvor stort det aktive arealet i battericellen er. Tallene bak de ulike membranene forteller om membranarealet, ikke det aktive arealet. Membranarealet må være større enn det aktive arealet for å kunne ligge stabilt mellom gjennomstrømningsrammene. Battericellens sammensetning og ulike komponenter er vist i Figur 3. Den er symmetrisk om membranen og settes sammen ved hjelp av skruer, muttere og skiver.

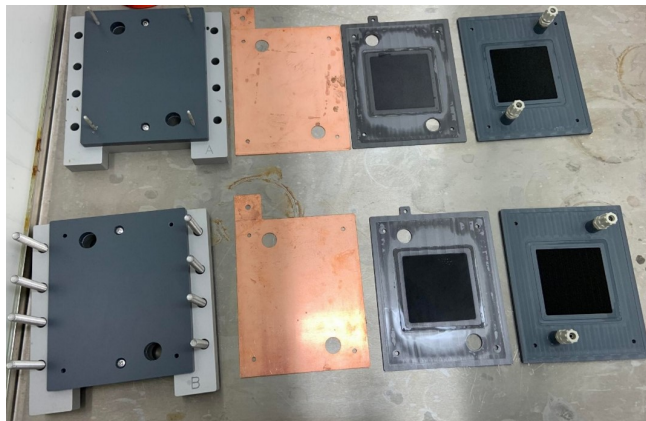
Tabell 1: Utstysrliste for oppsett og måleutstyr til forsøk.

Type utstyr	Spesifikasjon
Battericelle	Pinflow Lab-cell (50 cm ²)
Elektrolytt	GfE Vanadium Elektrolyttløsning 1,6 M
Slange til battericelle	VWR [®] Slange, silikon, ID: 3,00 mm, YD: 5,00 mm
Slange til peristaltisk pumpe	Heidolph Peristaltisk pumpe­slange, ID: 4,80 mm, YD: 9,80 mm
Peristaltisk pumpe	Shenchen Precision Pump M6-3L
Pumpehode	Shenchen Pump Head DZ25-3L
Potensio­stat	Gamry Reference 600 [™] Potentiostat/Galvanostat/ZRA
Programvare	Gamry Framework [™]
Membraner	<ul style="list-style-type: none">• Nafion 212 (100 cm²)• Fumasep FAP 450 (100 cm²)• Cellfion HPW-mod-T2 10 mM H⁺ (Cellfion HPW) (110,25 cm²)
IR-termometer	SMARTSENSOR AR872D Infrared Thermometer
Vekter	<ul style="list-style-type: none">• Fisher Scientific Balances - Precision and Analytical Series PPS2102• Sartorius ED224S Extend ED Analytical Balance

3.2 Demontering, rengjøring og montering

Før demontering ble battericellen plassert på et hevet platå for å forhindre skade på inngangene til gjennomstrømningsrammen. Under dette forsøket ble det tatt i bruk tre ruller med maskeringsteip for å oppnå dette.

Etter at cellen var demontert, ble hver enkelt komponent av battericellen inspisert etter eventuelle skader. Dette er vist i Figur 14. Forsegling og membran fra tidligere forsøk ble kastet da de kunne inneholde forurensninger.

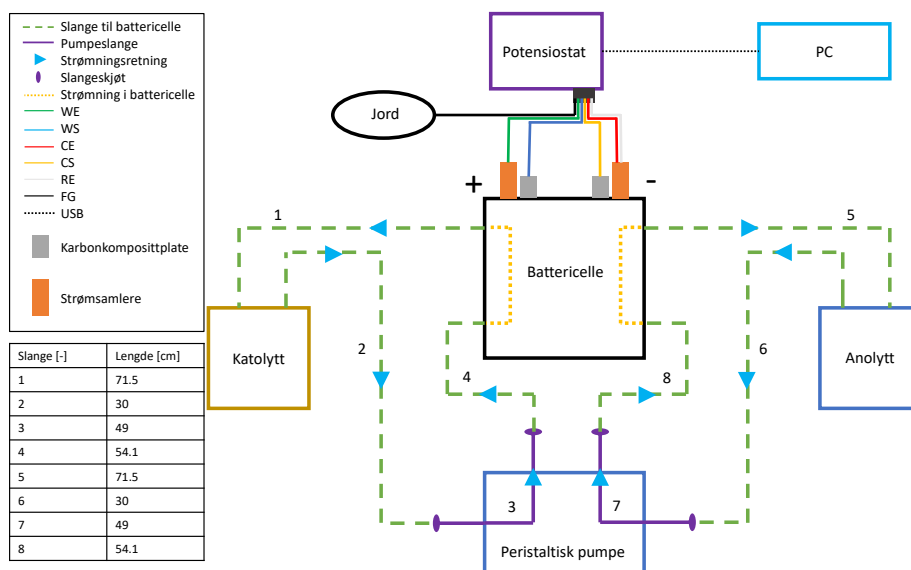


Figur 14: Inspeksjon av komponentene i battericellen.

Etter inspeksjon ble hele cellen rengjort for å fjerne eventuelle forurensninger. Alle komponentene utenom kobberplatene (strømsamlerne) ble vasket med såpe og destillert vann, og satt til tork i et tørkestativ ved romtemperatur. Kobberplatene ble vasket i 2 M svovelsyre.

For monteringen av battericellen ble hver enkelt komponent satt på riktig plass som anvist i brukermanualen til Pinflow [13]. Det ble satt inn ny forsegling for hvert forsøk, mens filtelektrodene ble gjenbrukt. Fremgangsmåten for demontering og montering ble gjentatt for hver gang et nytt forsøk ble startet opp. Kobberplatene ble derimot ikke vasket i 2 M svovelsyre før hvert forsøk, da disse virket å være upåvirket fra tidligere forsøk. Karbonkomposittplate, gjennomstrømningsramme med montert armatur og filtelektroder ble derimot vasket grundig etter endt forsøk da disse var i direkte kontakt med elektrolytten.

Etter at battericellen hadde blitt montert, ble pumpe slangene koblet til pumpen og batterislangene koblet til battericellen. En skjematisk representasjon av oppsettet er vist i Figur 15.



Figur 15: Skjematisk representasjon av oppsettet. WE er arbeidselektrode, WS er sensor for arbeidselektrode, CE er motelektrode, CS er sensor for motelektrode, RE er referanselektrode og FG er kobling til jord. USB er kobling til PC.

3.3 Elektrolytt

To glassflasker ble tilsatt 50 mL elektrolytt hver, målt ut med en byrette. Glassflaskene med elektrolytt ble så boblet med nitrogen i 1 minutt for å forhindre oksidering. Parafilm ble benyttet for å gjøre glassflaskene så lufttette som mulig. Deretter ble det laget hull i parafilmen for å tre slangene gjennom og ned i glassflaskene.

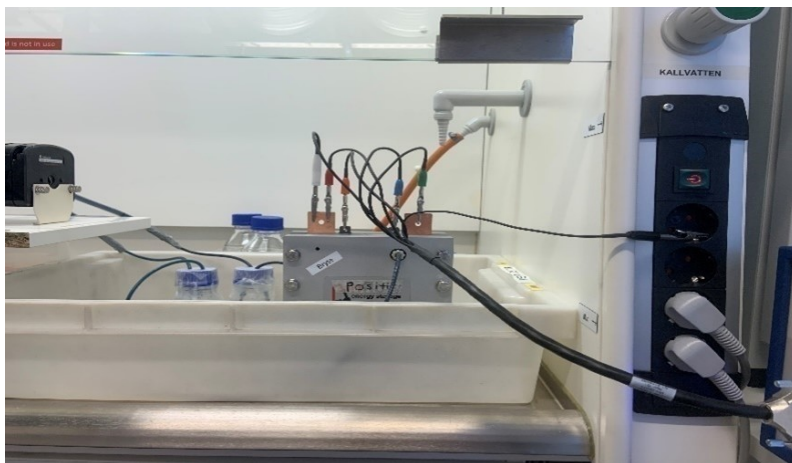
Elektrolytten som ble brukt under forsøket var allerede produsert og tilhørende informasjon er vist i Tabell 2.

Tabell 2: Kjemisk innhold, utenom vann, til elektrolytten med tetthet lik 1,3–1,4 kg L⁻¹.

Innhold	wt%
V	5,5–6,5
V ³⁺	50–52 %
V ⁴⁺	48–50 %
SO ₄ ²⁻	26–30
PO ₄ ³⁻	0,3–0,5
Fe	≤ 0,030
K	≤ 0,0040
Na	≤ 0,0040

3.4 Potensiostat og pumpe

Pumpen ble startet for å kjøre elektrolytt gjennom battericellen og fukte membranen. Etter å ha startet pumpen, ble ledningene til potensiostaten koblet til battericellen. Den grønne ledningen (WE) ble koblet til den positive polen på kobberplaten, den blå ledningen (WS) ble koblet til den positive polen på komposittplaten, den røde og hvite ledningen (CE og RE) ble koblet til den negative polen på kobberplaten, den oransje ledningen (CS) ble koblet til den negative polen på komposittplaten og den svarte ledningen (FG) ble koblet til jord. Dette er vist i Figur 16.



Figur 16: Oppkobling av ledninger fra potensiostat til battericellen.

Deretter ble potensiostaten skrudd på og programmet for å kjøre syklisk opp- og utladning valgt. Parameterne for testene ble valgt i programmet og strømningshastigheten ble valgt på pumpen. Parameterne er vist i Tabell 3.

Tabell 3: Parametere for testing av membraner

Parameter	Verdi
Antall sykluser (-)	14
Strømningshastighet (mL min^{-1})	100
Prøveintervall (s)	5
Strøm (mA)	600
Aktivt område (cm^2)	50
Strømtetthet (mA cm^{-2})	12
Øvre grense for spenning ved oppladning (V)	1,65
Nedre grense for spenning ved utladning (V)	0,8

3.5 Fremgangsmåten for opp- og utladningssykluser

For å få mest mulig sammenlignbare resultater og samtidig begrense muligheten for at pumpeslangen kunne bli ødelagt i løpet av natten, se Vedlegg A, ble forsøkene gjennomført på følgende måte:

- 1) Syklus 1 ble satt i gang på formiddagen. Når oppladningen nådde 1,65 V, ble spenningen holdt konstant til strømmen var under 100 mA, før utladningen begynte. Da syklus 1 var ferdig ble slangene tømt for elektrolytt og pumpen ble skrudd av.
- 2) Syklus 2–4 ble startet dagen etter, ca. 10 timer etter slutten av syklus 1. Reservoarene ble boblet med nitrogen før syklusene ble startet.
- 3) Da syklus 4 var ferdig, ble reservoarene på nytt boblet med nitrogen før syklus 5–14 ble satt i gang. Det var omtrent 50 minutter mellom slutten av syklus 4 og starten på syklus 5.

Når syklusene var ferdig, ble det utført databehandling av resultatene i Microsoft Excel. For å regne ut integral ble det brukt Tais metode (Trapez-metoden) [33].

3.6 Måling av væskeopptak i membranene

For å avgjøre væskeopptak for hver av membranene ble de veid både før og etter forsøket. For Nafion 212 ble dette gjort ved å veie membranen med beskyttelsesfilmen på, for så å veie beskyttelsesfilmen for seg selv i etterkant for å se på differansen mellom de to målingene. Nafion 212 med beskyttelsesfilm på hver side veide 2,56 g, og beskyttelsesfilmen veide 1,66 g. Ettersom Cellfion

HPW ikke hadde noe beskyttelsesfilm ble det brukt en glassplate for å minimere forurensinger på membranen. Membran med glassplate veide 59,84 g, og glassplaten veide 58,84 g. Fumasep FAP 450 hadde bare beskyttelsesfilm på den ene siden av membranen, så membranen ble veid med beskyttelsesfilm på for så å veie beskyttelsesfilmen i etterkant. Det ble også her tatt i bruk en glassplate for å minimere potensiell forurensning. Membran med beskyttelsesfilm og glassplate veide 60,64 g, og beskyttelsesfilmen veide 1,05 g.

3.7 Måling av væsketransport gjennom membranen

For å avgjøre hvor mye væske som ble utvekslet gjennom membranen ble glassflaskene med elektrolytt veid i forkant og etterkant av forsøkene. En 80 mL glassflaske uten elektrolytt veide 160,14 g og en rute med parafilm veide 0,31 g. For å finne ut massen av væsken før og etter forsøket ble altså massen av glassflasken og parafilmen trukket fra den veide verdien. Denne fremgangsmåten var gjeldene for alle forsøkene.

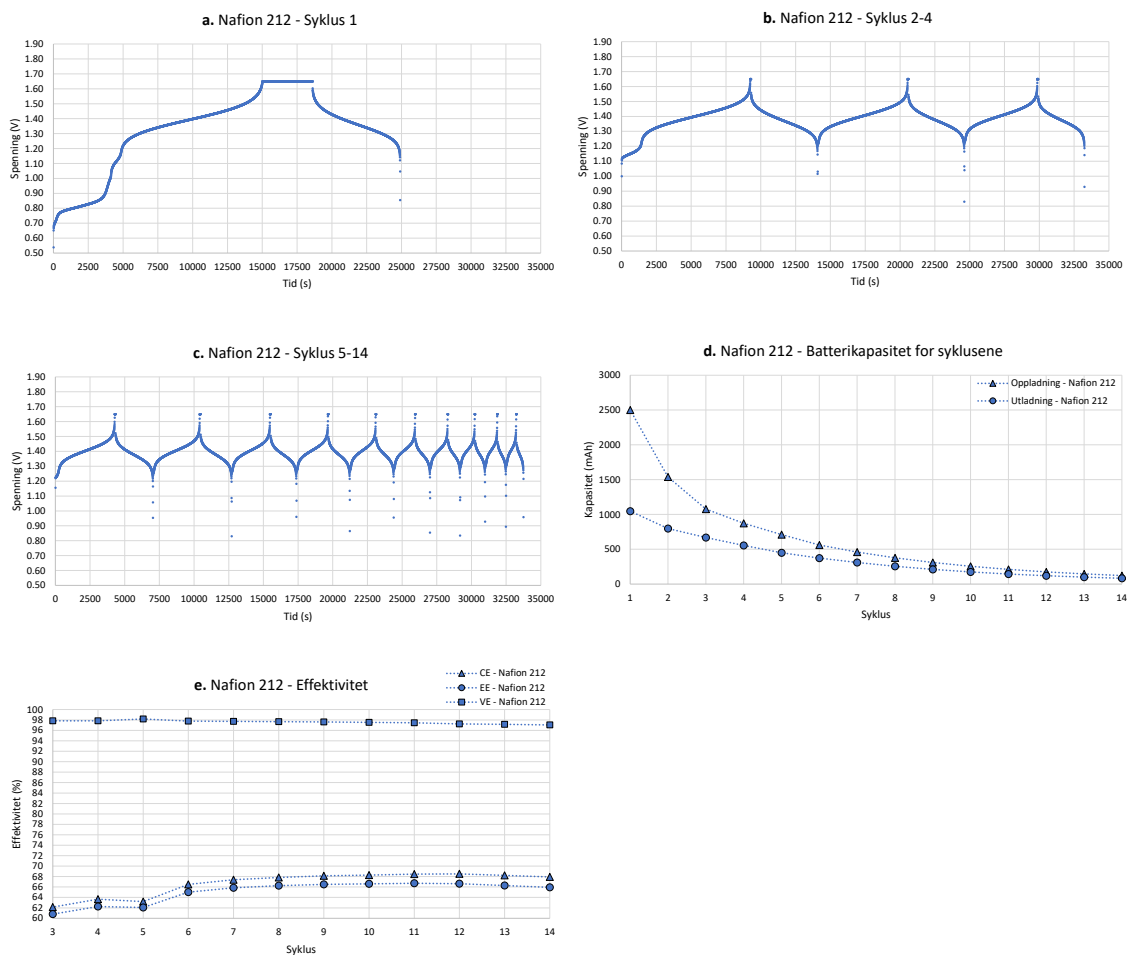
3.8 Temperaturmålinger

For å gjennomføre temperaturmålinger under forsøket ble det brukt et IR-termometer. Det ble gjort målinger på katolytt, anolytt, battericelle og kobberplaten i battericellen. Dette er vist i Vedlegg B.

4 Resultater

4.1 Nafion 212

Figur 17 viser opp- og utladningskurvene for syklus 1–14 (a–c), batterikapasitet (d) og effektiviteten (e) som funksjon av antall sykluser i forsøket som ble gjennomført med Nafion 212. Figur 18 viser observert volumendring i elektrolytt-reservoarene etter endt forsøk, hvor volumet i anolytten var mindre enn volumet i katolytten.



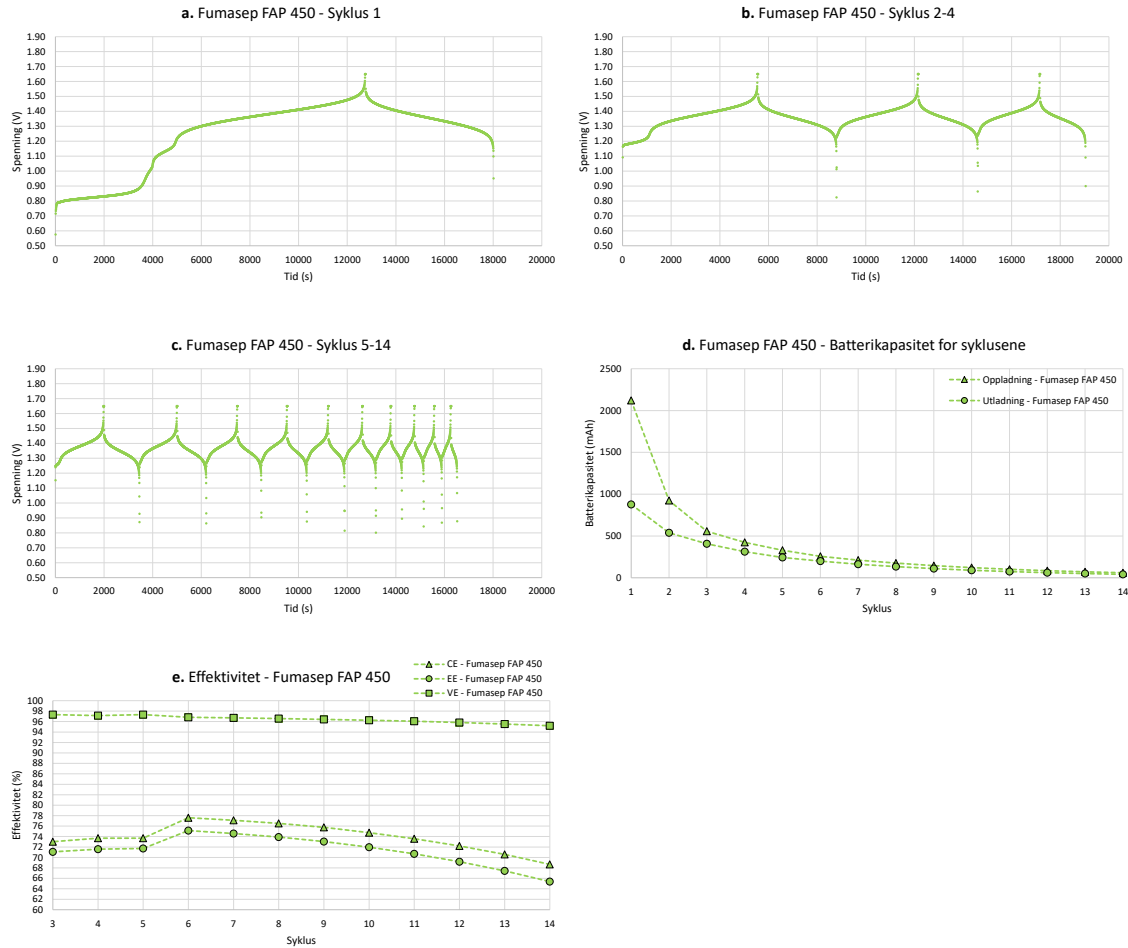
Figur 17: Opp- og utladningskurvene for syklus 1 (a), 2–4 (b) og 5–14 (c), batterikapasitet (d) og effektivitet (e) som funksjon av antall sykluser for Nafion 212.



Figur 18: Volumendring i elektrolytt-reservoarene til Nafion 212. Her vil glassflasken merket med «negativ» være anolytt, og glassflasken merket med «positiv» være katolytt.

4.2 Fumasep FAP 450

Figur 19 viser opp- og utladningskurvene for syklus 1–14 (a–c), batterikapasitet (d) og effektiviteten (e) som funksjon av antall sykluser i forsøket som ble gjennomført med Fumasep FAP 450. Figur 20 viser observert volumendring i elektrolytt-reservoarene etter endt forsøk, hvor volumet i katolytten var mindre enn volumet i anolytten.



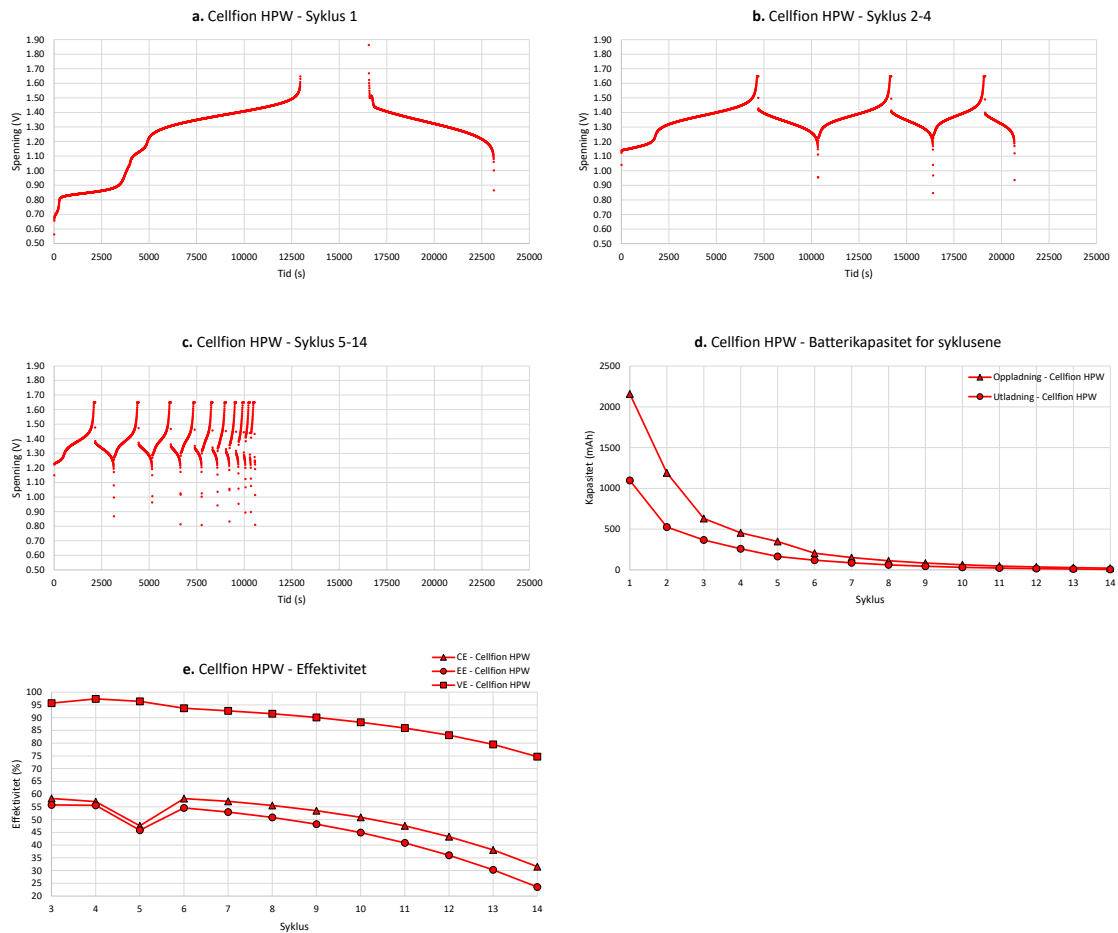
Figur 19: Opp- og utladningskurvene for syklus 1 (a), 2–4 (b) og 5–14 (c), batterikapasitet (d) og effektivitet (e) som funksjon av antall sykluser for Fumasep FAP 450.



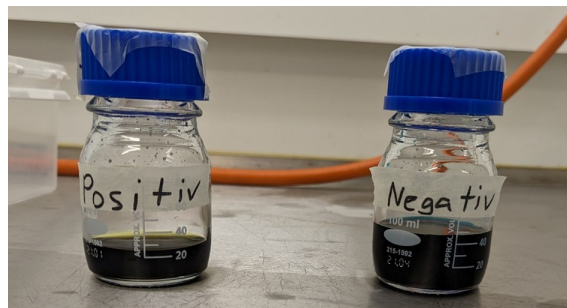
Figur 20: Volumendring i elektrolytt-reservoarene til Fumasep FAP 450. Her vil glassflasken merket med «negativ» være anolytt, og glassflasken merket med «positiv» være katolytt.

4.3 Cellfion HPW

Figur 21 viser opp- og utladningskurvene for syklus 1–14 (a–c), batterikapasitet (d) og effektivitet (e) som funksjon av antall sykluser som ble gjennomført med Cellfion HPW. For syklus 1 ble det ved en feiltakelse valgt at systemet skulle hvile i 1 time istedenfor at spenningen skulle holdes konstant til $I < 100$ mA i maks 1 time. Det ble også observert en volumendring i elektrolytt-reservoarene etter endt forsøk som er vist i Figur 22. Volumet til katolytten var mindre enn volumet til anolytten.



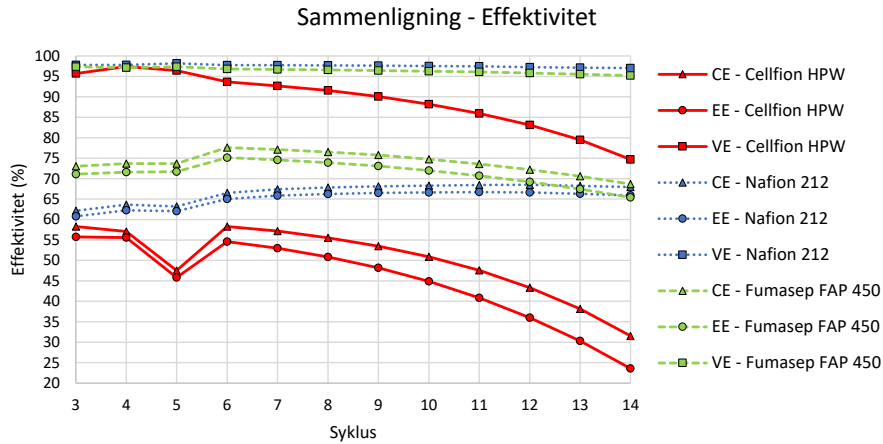
Figur 21: Opp- og utladningskurvene for syklus 1 (a), 2–4 (b) og 5–14 (c), batterikapasitet (d) og effektivitet (e) som funksjon av antall sykluser for Cellfion HPW.



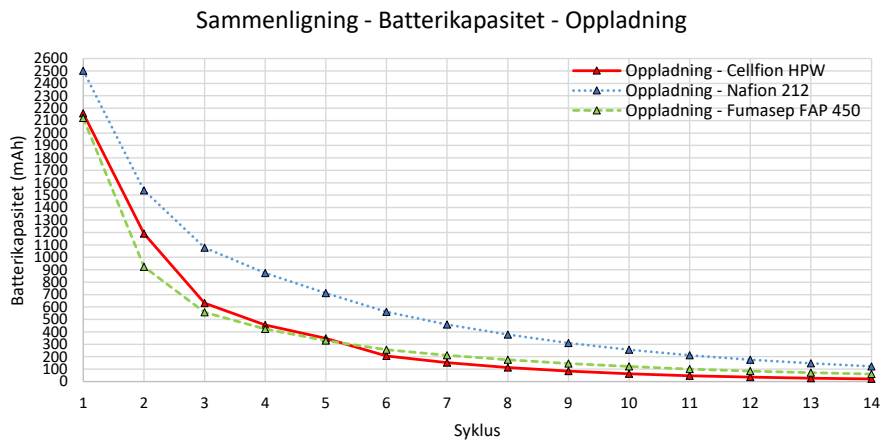
Figur 22: Volumendring i elektrolytt-reservoarene til Cellfion HPW. Her vil glassflasken merket med «negativ» være anolytt, og glassflasken merket med «positiv» være katolytt.

4.4 Sammenligning

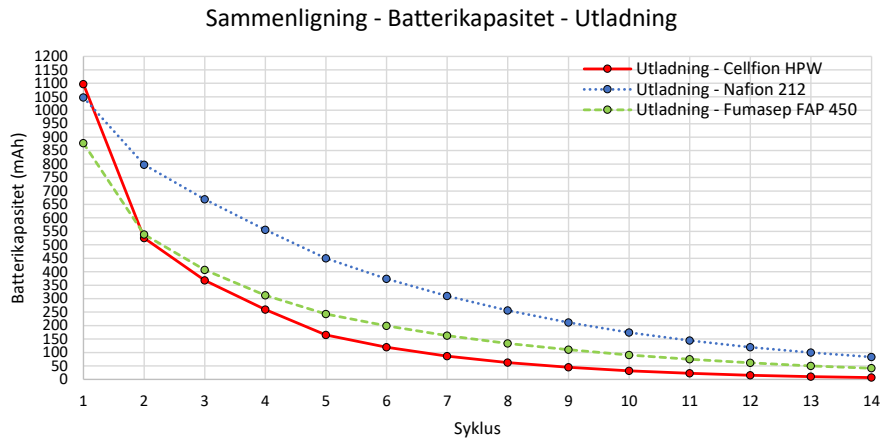
Figur 23, 24 og 25 viser en oversikt over hvordan henholdsvis effektivitet, kapasitet ved oppladning og kapasitet ved utladning endrer seg ettersom de gjennomgår flere sykluser. I Figur 23 kan Cellfion HPW bli observert til å ha lavest effektivitet og et høyere effektivitetstap enn de to andre membranene. Figur 24 viser at Nafion 212 har den høyeste batterikapasiteten ved oppladning, mens Cellfion HPW har lavest kapasitet etter 14 sykluser. I Figur 25 har Cellfion HPW høyest kapasitet ved syklus 1, for så å ha minst kapasitet i de resterende syklusene.



Figur 23: Oversikt over effektiviteten til alle tre membranene fra syklus 3–14.

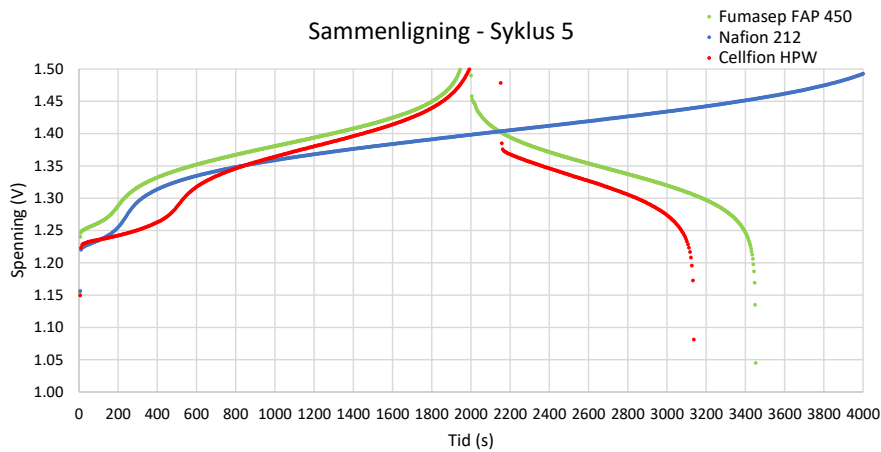


Figur 24: Oversikt over kapasiteten ved oppladning til alle tre membranene fra syklus 1–14.



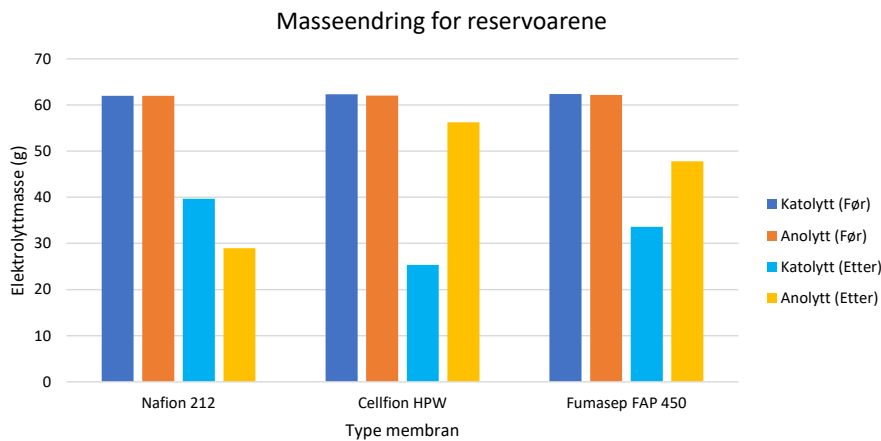
Figur 25: Oversikt over kapasiteten ved utladning for alle tre membranene fra syklus 1–14.

Figur 26 viser sammenligning mellom syklus 5 for de ulike membranene. Det kan observeres at Cellfion HPW har et lengre spenningsplatå i begynnelsen av syklusen sammenlignet med Nafion 212 og Fumasep FAP 450.



Figur 26: Sammenligning av syklus 5 for de ulike membranene.

Figur 27 viser en oversikt over masseendringen i de ulike reservoarene for alle tre membranene. Disse resultatene er også vist i Tabell 6. Som vist i figuren hadde Nafion 212 mer væske i katolyttreservoaret etter endt forsøk, mens Fumasep FAP 450 og Cellfion HPW hadde mer væske i anolyttreservoaret.



Figur 27: Væsketransport mellom reservoarene for alle tre membranene.

Tabell 4, 5 og 6 viser en oversikt over ulike parametere som blir brukt for å vise til membranens ytelse i battericellen. Tabell 4 viser effektivitet, Tabell 5 viser væskeopptak og Tabell 6 viser massetransport gjennom membranen. Cellfion HPW har en lavere gjennomsnittlig effektivitet innenfor alle kategorier (coulombisk effektivitet, energieffektivitet og spenningseffektivitet) enn både Nafion 212 og Fumasep FAP 450. Fumasep FAP 450 har størst prosentvis væskeopptak, mens Nafion 212 har minst prosentvis væskeopptak. Ved en senere måling, hadde Cellfion HPW mistet 7 % av massen siden den første målingen. Cellfion HPW hadde den største masse-ubalansen mellom reservoarene ved endt forsøk, mens Nafion 212 hadde den minste masse-ubalansen. Nafion 212 hadde størst elektrolytt-tap.

Tabell 4: Gjennomsnittlig effektivitet for alle membranene basert på syklus 3-14.

Type membran	Gjennomsnittlig CE (%)	Gjennomsnittlig EE (%)	Gjennomsnittlig VE (%)
Nafion 212	67	65	98
Cellfion HPW	50	45	89
Fumasep FAP 450	74	71	96

Tabell 5: Massen av membranene før og etter testing. Verdier i parentes viser til målinger gjort av Cellfion HPW etter at membranen hadde ligget i en tørr atmosfære i 24 timer.

Type membran	Masse membran før forsøk (g)	Masse membran etter forsøk (g)	Masseendring (%)
Nafion 212	0,9036	1,0655	18
Cellfion HPW	0,9953	1,1921 (0,9244)	20 (-7)
Fumasep FAP 450	0,7452	0,9711	30

Tabell 6: Masse av elektrolytt i reservoarene før og etter forsøk. K er katolytt (V^{5+}/V^{4+}) og A er anolytt (V^{2+}/V^{3+}). Elektrolytt-tap betyr den totale mengden elektrolytt som ligger igjen i systemet etter testing og ikke ble med i målingene.

Type membran	Før forsøket (g)		Etter forsøket (g)		Elektrolytt-tap (g)	Masse-ubalanse (g)
	K	A	K	A		
Nafion 212	62,0	62,0	39,7	28,9	55,4	10,8
Cellfion HPW	62,4	62,0	25,3	56,2	42,8	31,2
Fumasep FAP 450	62,4	62,2	33,6	47,8	43,2	14,4

5 Diskusjon

5.1 Gyldighet av resultatene fra Nafion 212 og Fumasep FAP 450

Det er mange parametere som spiller inn på effektivitetsmålinger i et strømningsbatteri, så det er derfor vanskelig å sette noe standardiserte mål for hva som er typisk effektivitet for Nafion 212. En rapport skrevet av Reed et al. i 2015 viste at Nafion 212 kan ha en energieffektivitet på rundt 82 % og coulombsk effektivitet på rundt 97–98 %, ved en strømtetthet på 160 mA cm^{-2} og strømningshastighet lik $1,2 \text{ L min}^{-1}$ [24]. Målingene gjort under dette forsøket viser at Nafion 212 hadde en gjennomsnittlig coulombsk effektivitet på 67 %, og en gjennomsnittlig energieffektivitet på 65 %. Disse avvikene kan komme av ulike strømningshastigheter og strømtetthet. Høyere strømningshastigheter fremmer høyere energieffektivitet, og vice versa. Som vist i Figur 10 vil ikke energieffektiviteten variere mye med strømningshastighet, men det kan fortsatt ikke bli utelukket fullstendig. Forsøkene ble gjennomført med en strømningshastighet på 100 mL min^{-1} , noe som tilsvarer nøyaktig $0,006 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Etersom Figur 10 ikke tar for seg så lave strømningshastigheter, kan det ikke bli sagt med sikkerhet hvor stor effekt dette har på energieffektiviteten til systemet. Målingene som er vist i Figur 10 ble gjort med et aktivt areal på 875 cm^2 [34], noe som er betraktelig større enn 50 cm^2 som ble brukt i dette forsøket.

Som vist i Figur 11 vil differansen mellom coulombsk- og energieffektivitet minke ved lavere strømtetthet, som vil føre til en høyere spenningseffektivitet. I dette forsøket ble det brukt en strømtetthet på 12 mA cm^{-2} , så det er på den nedre delen av spekteret for strømtetthetene som ble analysert av Cunha et al. Dette stemmer overens med resultatene fra dette forsøket da både Nafion 212 og Fumasep FAP 450 fikk en spenningseffektivitet på over 96 %. En annen faktor som kunne ha spilt inn på effektiviteten kunne vært driftstemperaturen, men som vist i Tabell 7 og 8 i Vedlegg B ble det ikke observert noe temperaturendring i verken forsøket med Cellfion HPW eller Fumasep FAP 450. Det er derfor rimelig å anta at det ikke var noe temperaturendring for forsøket med Nafion 212. Det blir derfor ansett som usannsynlig at driftstemperaturen skal ha hatt noe innvirkning på effektiviteten.

Fumasep FAP 450 er enda mindre utforsket enn Nafion 212, så det finnes lite sammenlignbar litteratur som kan brukes til å forklare gyldigheten av resultatene fra testene. En studie fra 2018 viste at en Fumasep FAP 450 med en strømtetthet på 40 mA cm^{-2} oppnådde en coulombsk- og energieffektivitet på henholdsvis 75 % og 50 %. Under dette forsøket ble den coulombske effektiviteten målt til å være 74 % og energieffektiviteten ble målt til å være 71 %. Fumasep FAP 450 vil være påvirket av samme parameterne som Nafion 212.

Ut fra dette blir det sett på som mest hensiktsmessig å bruke resultatene fra dette eksperimentet framfor andre sine resultater for å avgjøre ytelsen til Cellfion-membranen. Etersom alle forsøkene ble gjennomført under samme forutsetninger og parametere er det rimelig å anta at den relative forskjellen mellom membranene vil være den samme, selv om målt effektivitet ikke stemmer overens med andre eksperimentelle verdier.

5.2 Sammenligning av effektivitet

Som vist i Tabell 4 har Cellfion HPW en lavere gjennomsnittlig effektivitet innenfor alle kategorier (coulombsk effektivitet, energieffektivitet og spenningseffektivitet) enn både Nafion 212 og Fumasep FAP 450. Som vist i Figur 23 holder Nafion 212 en jevn effektivitet gjennom alle 12 syklusene med den største økningen fra syklus 5 til 6. Denne trenden vises også for Fumasep FAP 450, mens Cellfion HPW derimot viser en reduksjon i effektivitet fra syklus 4 til 5 for så å stige igjen fra syklus 5 til 6.

Dette kommer mest sannsynlig av at forsøket ble stoppet for å boble elektrolyttløsningene, men hvorfor dette skulle ha spilt inn på effektivitet er ikke like åpenbart. En mulig forklaring kan være at for å kunne boble elektrolyttløsningene med nitrogen må slangene bli fjernet, noe som utsetter elektrolytten for en oksygenrik atmosfære. Dette skal i utgangspunktet ikke være et problem da nitrogenatmosfæren brukes for å forhindre at elektrolytten blir oksidert i oppladet tilstand,

ikke utladet tilstand som er tilfellet når elektrolytten skal bobles. Det vil derimot fortsatt være ioner som vil være i oppladet tilstand (V^{2+}) når elektrolytten er i utladet tilstand på grunn av væsketransport, men mengden av disse ionene er vanskelig å avgjøre. Som vist i teorien vil V^{2+} ha den største diffusjonsraten av alle oksidasjonstilstandene, noe som viser at det er svært sannsynlig at det vil være V^{2+} -ioner i katolytten selv ved utladet tilstand. V^{2+} er svært reaktivt, og hvis det blir utsatt for en oksygenrik atmosfære vil det bli oksidert til V^{3+} . Hvis denne antagelsen stemmer vil det være både V^{3+} og V^{4+} i katolytten ved utladet tilstand. Dette vil stemme overens med grafen vist i Figur 5 og resultatene fra Figur 26. Som vist i Figur 26 kan det bli observert et spenningsplata som er karakteristisk for den første oppladningssyklusen, ved begynnelsen av femte oppladning. Dette plataet er tydeligere for Cellfion HPW enn de to andre membranene, noe som samsvarer med det plutselige effektivitetstapet for Cellfion HPW som ble observert ved den femte syklusen ettersom oppladningen bruker lengre tid.

Tiden fra endt syklus 4 til oppstart av syklus 5 var omtrent den samme, rundt 50 min, for alle membranene så de ble utsatt for like mye oksygen. Dette kan tyde på at Cellfion HPW har en høyere vanadiumpermeabilitet enn de andre membranene. For å avgjøre om dette er tilfellet anbefales det å gjøre flere tester.

En annen ting som gjør at Cellfion HPW skiller seg ut fra de to andre membranene er det store effektivitetstapet som forekommer gjennom syklusene, se Figur 23. Dette gir dessverre ikke en rettferdig representasjon over hva måleresultatene kunne vært, for å finne ut av dette må det bli gjennomført flere tester. Ved syklus 7 ble det observert at katolytten ikke hadde tilstrekkelig med elektrolytt for å gi en jevn strømningshastighet for systemet. Det ble altså tatt i bruk for lite elektrolytt for forsøket, og luft ble dratt inn i systemet. Dette har åpenbart påvirket resultatet, men i hvor stor grad er vanskelig å si uten videre tester. For fremtidige tester blir det derfor anbefalt et høyere elektrolyttvolum for å kompensere for væsketransporten mellom reservoarene, og gjennomføre flere paralleller for å få et mer representativt utvalg resultater. Utfra de fire første målepunktene for Cellfion HPW ser det ut til at membranen holder en jevn effektivitet, hvis det blir sett bort fra målepunktet for den 5. syklusen. Dette kan være en reell representasjon for hvordan effektivitetstapet til membranen kunne vært, men uten videre tester er dette noe som ikke kan bli avgjort. En studie av Kim et al. viste også at degradering av membranen kan føre til effektivitets- og kapasitetstap [35]. Dette sammenfaller med effektivitetstapet (Figur 23) og kapasitetstapet som ble observert i dette forsøket (Figur 24 og 25) og mulig degradering som kan ha skjedd med membranen, se Vedlegg C.

5.3 Sammenligning av batterikapasitet og væsketransport

Som vist i Figur 24 og 25 viser samtlige av membranene et raskt innledende kapasitetstap, for så å stabilisere seg ettersom batteriet gjennomgår flere sykluser. Det er vanlig med kapasitetstap i et VRFB, men ikke like høyt som det ble observert under dette forsøket. Bhattarai et al. gjennomførte et lignende forsøk med en strømtetthet på 80 mA cm^{-2} og Fumasep FAP 450 som membran, der det ble observert et kapasitetstap på rundt 400 mAh på 45 sykluser ved utladning [28]. Det ble i dette forsøket observert et kapasitetstap på rundt 800 mAh på 14 sykluser for Fumasep FAP 450 ved utladning. Ettersom første oppladning vil ta lenger tid, vil det gi et inntrykk at batteriet har en høyere startkapasitet enn det den egentlig har, dette er vist i Figur 24 ved det store kapasitetstapet mellom syklus 1 og 2. For å sammenligne disse verdiene opp mot andre eksperimentelle verdier blir det derfor brukt verdier ved utladning, dette er vist i Figur 25. Som vist i figuren har Cellfion HPW den største kapasiteten ved starten av forsøket, for så å ha det største kapasitetstapet. En mulig forklaring for dette kan komme av at systemet ved en feiltakelse ble satt til å hvile i en time mellom oppladning og utladning under syklus 1. Som vist i Figur 21 (a) er det første datapunktet for utladningskurven ved første syklus rundt 1,8 V. Dette er langt over det øvre spenningsnivået som var lagt inn for forsøket, og det kan muligens ha spilt inn på hvorfor Cellfion HPW hadde større startkapasitet enn Nafion 212 under første syklus.

Figur 25 viser at Nafion 212 har minst kapasitetstap, mens Cellfion HPW har størst kapasitetstap. Teorien sier derimot at siden Nafion 212 er en CEM, er det forventet at den har størst kapasitetstap ettersom CEM har størst vanadiumpermeabilitet. Fumasep FAP 450 er forventet å ha minst kapasitetstap siden det er en AEM som har lav vanadiumpermeabilitet. En studie som sammen-

lignet kapasitetstapet til Nafion 212 og Fumasep FAP 450 i et VRFB ved hjelp av en matematisk modell, fant også at Fumasep FAP 450 hadde minst kapasitetstap [5]. Et eksperimentelt forsøk gjennomført ved 40 mA cm^{-2} , fant også ut at kapasitetstapet var mindre for Fumasep FAP 450 sammenlignet med Nafion 212. Det eksperimentelle forsøket viser derimot at Fumasep FAP 450 har høyere kapasitetstap før syklus 20 og at Fumasep FAP 450 har mer vanadium-transport gjennom membranen [36]. En annen studie som sammenlignet Nafion 117, som er en tykkere membran enn Nafion 212, og Fumasep FAP 450, fant også ut at Fumasep FAP 450 hadde høyere kapasitetstap enn Nafion 117 [28]. Eksperimentelle studier viser dermed resultater som strider imot teorien. Forsøksparametere som er diskutert i 5.1 vil også spille inn på disse resultatene, og det vil derfor være nødvendig med ytterligere forsøk for å sjekke om resultatene er reproducerbare.

Kapasitetstapet til et VRFB vil i hovedsak bli avgjort av væsketransport gjennom membranen, og ettersom battericellen gjennomgår mange sykluser vil reservoaret med lavest volum avgjøre kapasiteten til batteriet. Som vist i Tabell 6 hadde Cellfion HPW den største masse-ubalansen ved endt forsøk med 31,2 g mer elektrolytt i katolytten enn anolytten, og reservoaret med minst masse. Dette sammenfaller med at Cellfion HPW hadde lavest kapasitet som vist i Figur 25. Nafion 212 hadde 10,8 g mer elektrolytt i anolytten enn katolytten, mens Fumasep FAP 450 hadde 14,4 g mer elektrolytt i katolytten enn anolytten. Dette stemmer overens med at Nafion 212 er en CEM, mens Fumasep FAP 450 og Cellfion HPW er en AEM mtp. hvilket reservoar som har størst volum ved forsøksslutt.

Det ble også observert at Nafion 212 hadde et høyere elektrolyttap enn de to andre membranene. Når oppsettet ble demontert ville det alltid være ekstra elektrolytt i slangene og filtelektroden som ikke var mulig å få tilbake til reservoarene. Hvis membranen «favoriserer» sider er det mulig at det var mer elektrolytt i slangen som ledet til katolytten enn slangen som ledet til anolytten. Hvis dette er tilfellet vil det bety at vanadiumtransporten gjennom membranen vil være høyere for Nafion 212 enn anvist i Tabell 6, noe som vil stemme bedre overens med teorien ettersom den er en CEM. Det ble ikke gjennomført noe måling av hvor mye elektrolytt det var igjen i hver av slangene etter endt forsøk, så det er ingen måte å avgjøre dette på uten videre forsøk. Det eneste som er sikkert her er at Cellfion HPW hadde den høyeste væsketransporten, noe som ikke er karakteristisk for en AEM.

En mulig løsning som kan bidra til å minke kapasitetstapet til Cellfion HPW kan være å sette inn to membraner i cellen. Maghsoudy et al. viste gjennom sin studie at det er mulig å øke kapasitetsbevaringen til Fumasep FAP 450 fra 91 % for en membran, til 93 % ved å bruke to membraner i samme battericelle [5]. Her vil det være naturlig å kunne sammenligne Cellfion HPW og Fumasep FAP 450 ettersom de begge er AEM.

Andre løsninger som kan bidra til å minimere kapasitetstapet i en battericelle kan være gjennom bruk av en hydraulisk shunt, se kapittel 2.4.1, eller veksle mellom CEM og AEM i et batterisystem. Bhattarai og kollegaer viste at kapasiteten til battericellen sank med 0,2 % per syklus, men ved bruk av hydraulisk shunt førte det til at kapasiteten ble stabilisert slik at det ikke lenger var et kontinuerlig tap [28]. Dette vil også bidra til å løse problemet med væsketransport gjennom membranen, noe som kan være til nytte for Cellfion HPW.

Bruk av hydraulisk shunt vil være mest effektiv for AEM grunnet deres lave vanadiumpermeabilitet. Løsningen vil fungere for CEM ved lavt antall sykluser, men over mange sykluser vil det være nødvendig å bytte ut elektrolyttløsningene for å gjeninnføre riktig oksidasjonstilstand av vanadium i riktig reservoar [28]. Dette kommer av at CEM har en relativ høy vanadiumpermeabilitet, og det vil derfor være vanadiumforurensning gjennom membranen. Dette vil føre til kapasitetstap, slik at det vil bli nødvendig etter hvert å bytte ut elektrolyttløsningen. Dette gjør bruk av hydraulisk shunt aktuelt for Cellfion HPW og Fumasep FAP 450, men ikke Nafion 212.

I studien av Bhattarai et al. ble det også gjennomført forsøk som sammenlignet kapasitetstapet til et batterisystem som inneholdt kun Nafion 117, et system som inneholdt kun Fumasep FAP 450, og et system som inneholdt begge to. Resultatene deres viste at systemet som kun inneholdt AEM hadde et høyere kapasitetstap enn systemet som kun inneholdt CEM, men at systemet som inneholdt begge hadde det laveste kapasitetstapet [28]. Utfra dette forsøket kan det tyde på at å kombinere membraner i et batterisystem kan være god løsning for å minimere kapasitetstapet for systemer med flere battericeller.

5.4 Væskeopptak

Som vist i Tabell 5 økte massen til membranene med 18 %, 20 % og 30 % for hhv. Nafion 212, Cellfion HPW og Fumasep FAP 450. Målingene av Nafion 212 og Fumasep FAP 450 etter testing ble gjennomført på lik måte, mens Cellfion HPW ble veid med forseglingen på. Dette gir ikke et riktig bilde over væskeopptaket av membranene ettersom det vil være noe elektrolytt som vil ligge inneklemt mellom membran og forsegling som ikke skulle ha vært med på målingen. Membranen veier i utgangspunktet svært lite, så selv ved en liten mengde elektrolytt vil dette slå ut på målingen. Det er derfor rimelig å anta at væskeopptaket til Cellfion HPW vil være mindre enn den målte verdien av 20 %. Grunnen til at forseglingen ikke ble fjernet for veiingen kom av at dette ville medføre skade på membranene, som ville vært risikabelt siden det bare var tilgang til én membran. Ettersom det ikke var sikkert om det ville være behov for å bruke membranene videre ble det tatt et valg om å ikke fjerne forseglingen. Membranene ble veid på nytt når forseglingen var fjernet. Denne målingen viste at membranene hadde mistet rundt 7 % av sin opprinnelige masse. Dette kan stemme overens med at membranene kan ha degradert, se Vedlegg C, men hvor mye massetap som burde være forventet ut fra dette er vanskelig å avgjøre. Denne målingen ble gjennomført etter at membranene hadde ligget i en tørr atmosfære i rundt 24 timer.

Standardiserte tester for vannopptak gjennomføres vanligvis ved å legge membranene i ionebyttet vann i 24 timer, for så å tørke av overflødig vann og måle massen. Deretter tørkes membranene i en vakuum-ovn på 100 °C i 24 timer og måles på nytt [4]. På grunn av tilgang på bare en av hver membran, ble ikke testene i dette forsøket gjennomført på denne måten.

Et annet resultat som ikke var som forventet var væskeopptaket til Fumasep FAP 450. Som vist i teorien vil membranene ha et forventet væskeopptak på rundt 12–18 % ved 25 °C, men under dette forsøket ble væskeopptaket målt til å være nesten det dobbelte. Det er ingen åpenbar grunn til hvorfor dette skal være tilfellet. En mulig forklaring kommer av unøyaktigheter i målinger, og at det ikke ble etablert en standard måte å gjennomføre disse testene på. For å eliminere mest mulig usikkerhet rundt målingene burde alle membranene ha blitt målt uten beskyttelsesfilm før og etter testing. På denne måten kunne den relative forskjellen mellom væskeopptak for de ulike membranene blitt brukt for å sammenligne membranene, men ettersom disse målingene ble gjort forskjellig avhengig av type membran bør resultatene fra disse målingene tolkes med en viss usikkerhet.

6 Konklusjon

Cellfion HPW ble observert til å ha lavest gjennomsnittlig coulombsk-, energi- og spenningseffektivitet (50 %, 45 %, 89 %) sammenlignet med Nafion 212 (67 %, 65 %, 98 %) og Fumasep FAP 450 (74 %, 71 %, 96 %). En årsak til dette kan være den ujevne strømmingen grunnet lavt volum i katolytt-reservoar som mest sannsynlig ble forårsaket av høy vanadiumpermeabilitet og væsketransport gjennom membranene. Siden Cellfion HPW hadde reservoaret med minst masse etter endt forsøk, førte dette også til at den hadde den laveste batterikapasiteten. Det kan dessverre ikke bli sagt med sikkerhet om resultatene for Cellfion HPW vil gi en rettferdig representasjon av ytelsen membranene hadde i et VRFB på grunn av den ujevne strømmingen. En måte å motvirke dette på kunne ha vært å ta i bruk en hydraulisk shunt, eller koble flere battericeller i serie med alternerende CEM og AEM i de ulike cellene.

Resultatene fra væskeopptak viste at Fumasep FAP 450 hadde det største væskeopptaket, mens Nafion 212 hadde det laveste. Ettersom alle disse målingene ble gjennomført på litt forskjellig måter ble det konkludert med at disse resultatene må tolkes med en viss forsiktighet. Ved videre testing anbefales det å gjøre disse målingene på en mer standardisert måte for alle membranene.

For videre forsøk blir det anbefalt å bruke et større elektrolyttvolum og ta i bruk en hydraulisk shunt for å motvirke væsketransporten, og få et mer sammenlignbart resultat fra alle membranene. Det blir også anbefalt å gjennomføre flere paralleller med ulike parametere for å få en mer helhetlig forståelse over ytelsen til Cellfion HPW i et VRFB.

Referanser

- [1] Merethe Ruud. *Hvordan fungerer litiumholdige batterier?* URL: <https://www.tu.no/artikler/hvordan-fungerer-litiumholdige-batterier-br/454352> (visited on 15th May 2023).
- [2] Clean Energy Institute. *Lithium-Ion Battery*. URL: <https://www.cei.washington.edu/education/science-of-solar/battery-technology/> (visited on 15th May 2023).
- [3] DNV. *Can Flow Batteries compete with Li-ion?* URL: <https://www.dnv.com/article/can-flow-batteries-compete-with-li-ion--179748> (visited on 10th May 2023).
- [4] Baye Gueye Thiam and Sébastien Vaudreuil. ‘Review—Recent Membranes for Vanadium Redox Flow Batteries’. eng. In: *Journal of the Electrochemical Society* 168.7 (2021), p. 70553. ISSN: 0013-4651.
- [5] Sina Maghsoudy, Mohammad Rahimi and Asghar Molaei Dehkordi. ‘Investigation on various types of ion-exchange membranes in vanadium redox flow batteries: Experiment and modeling’. eng. In: *Journal of energy storage* 54 (2022), p. 105347. ISSN: 2352-152X.
- [6] Álvaro Cunha et al. ‘Vanadium redox flow batteries: a technology review’. eng. In: *International journal of energy research* 39.7 (2015), pp. 889–918. ISSN: 0363-907X.
- [7] M. Skyllas-Kazacos, C. Menictas and T. Lim. ‘12 - Redox flow batteries for medium- to large-scale energy storage’. In: *Electricity Transmission, Distribution and Storage Systems*. Ed. by Ziad Melhem. Woodhead Publishing Series in Energy. Woodhead Publishing, 2013, pp. 398–441. ISBN: 978-1-84569-784-6. DOI: <https://doi.org/10.1533/9780857097378.3.398>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781845697846500123>.
- [8] Haisheng Chen et al. ‘32 - Storing energy in China—an overview’. In: *Storing Energy (Second Edition)*. Ed. by Trevor M. Letcher. Second Edition. Elsevier, 2022, pp. 771–791. ISBN: 978-0-12-824510-1. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824510-1.00016-7>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128245101000167>.
- [9] Christian Blanc. *Modeling of a vanadium redox flow battery electricity storage system*. eng.
- [10] ESA. *Vanadium Redox (VRB) Flow Batteries*. URL: <https://energystorage.org/why-energy-storage/technologies/vanadium-redox-vrb-flow-batteries/> (visited on 11th May 2023).
- [11] Jens Noack et al. ‘Understanding vanadium redox flow batteries’. eng. In: *PV Tech Power* 23 (2020), pp. 76–83.
- [12] Juraj Kosek Research Group. *Vanadium redox flow battery*. URL: <http://www.kosekgroup.cz/equipment/vanadium-redox-flow-battery/> (visited on 11th May 2023).
- [13] Pinflow Energy Storage. *Pinflow Lab-cell User Manual*. URL: <http://www.pinflowes.com/manuals/Lab-cell.pdf> (visited on 11th May 2023).
- [14] Adam H. Whitehead et al. ‘Experimental Benchmarking of Redox Flow Cells’. eng. In: *Batteries (Basel)* 8.11 (2022), p. 207. ISSN: 2313-0105.
- [15] Kirstin Beyer et al. ‘Electrolyte Imbalance Determination of a Vanadium Redox Flow Battery by Potential-Step Analysis of the Initial Charging’. eng. In: *ChemSusChem* 13.8 (2020), pp. 2066–2071. ISSN: 1864-5631.
- [16] The Chemours Company. *Powering Fuel Cells with Nafion™ Membranes*. URL: <https://www.nafion.com/en/applications/fuel-cells> (visited on 19th May 2023).
- [17] L. Zeng et al. ‘Anion exchange membranes for aqueous acid-based redox flow batteries: Current status and challenges’. eng. In: *Applied energy* 233-234 (2019), pp. 622–643. ISSN: 0306-2619.
- [18] Sanna Lander. *Sulfonated Cellulose Membranes for Energy Storage Applications*. eng. 2023.
- [19] Yoshinobu Tanaka. *Ion Exchange Membranes: Fundamentals and Applications: Second Edition*. eng. 2015. ISBN: 9780444633194.
- [20] Michael A Hickner et al. ‘Alternative Polymer Systems for Proton Exchange Membranes (PEMs)’. eng. In: *Chemical reviews* 104.10 (2004), pp. 4587–4612. ISSN: 0009-2665.
- [21] Digital Cellulose Center. *Bio-based membrane for hydrogen fuel cells – the DCC spinoff Cellfion*. URL: <https://digitalcellulosecenter.se/bio-based-membrane-hydrogen-fuel-cells/> (visited on 11th May 2023).

-
- [22] Hongli Yang et al. ‘The effect of crosslinking on ion transport in nanocellulose-based membranes’. eng. In: *Carbohydrate polymers* 278 (2022), pp. 118938–118938. ISSN: 0144-8617.
- [23] Fuel-Cell-Earth. *Nafion™ NR211 and NR212*. URL: <https://fuelcellearth.com/pdf/NRE-211-212.pdf?fbclid=IwAR2uUz3FmQsleNAui6l0cigfLHdN7OwyOFaeqgepl7eSXb9d4MWr1wn1jNo> (visited on 11th May 2023).
- [24] David Reed et al. ‘Performance of Nafion® N115, Nafion® NR-212, and Nafion® NR-211 in a 1 kW class all vanadium mixed acid redox flow battery’. eng. In: *Journal of power sources* 285 (2015), pp. 425–430. ISSN: 0378-7753.
- [25] FuMA-Tech. *Technical Data Sheet - fumasep FAP-450*. URL: <https://www.bwt.com/en/-/media/bwt/fumatech/datasheets/new/fumasep/rfb/fumasep-fap-450-onpet.pdf?rev=d57e7e8f75184903807daf30a8a64628> (visited on 11th May 2023).
- [26] Ricardo Monteiro et al. ‘Insights into all-vanadium redox flow battery: A case study on components and operational conditions’. eng. In: *Electrochimica acta* 267 (2018), pp. 80–93. ISSN: 0013-4686.
- [27] Angel Kirchev. ‘Chapter 20 - Battery Management and Battery Diagnostics’. eng. In: *Electrochemical Energy Storage for Renewable Sources and Grid Balancing*. Elsevier B.V, 2015, pp. 411–435. ISBN: 9780444626103.
- [28] Arjun Bhattacharai et al. ‘Novel approaches for solving the capacity fade problem during operation of a vanadium redox flow battery’. eng. In: *Batteries (Basel)* 4.4 (2018), p. 48. ISSN: 2313-0105.
- [29] Chenxi Sun et al. ‘Investigations on transfer of water and vanadium ions across Nafion membrane in an operating vanadium redox flow battery’. eng. In: *Journal of power sources* 195.3 (2010), pp. 890–897. ISSN: 0378-7753.
- [30] Dongyang Chen et al. ‘Selective anion exchange membranes for high coulombic efficiency vanadium redox flow batteries’. eng. In: *Electrochemistry communications* 26.1 (2013), pp. 37–40. ISSN: 1388-2481.
- [31] Ertan Agar et al. ‘Reducing capacity fade in vanadium redox flow batteries by altering charging and discharging currents’. eng. In: *Journal of power sources* 246 (2014), pp. 767–774. ISSN: 0378-7753.
- [32] C. Zhang et al. ‘Effects of operating temperature on the performance of vanadium redox flow batteries’. eng. In: *Applied energy* 155 (2015), pp. 349–353. ISSN: 0306-2619.
- [33] Mary M Tai. ‘A Mathematical Model for the Determination of Total Area Under Glucose Tolerance and Other Metabolic Curves’. In: *Diabetes Care* 17.2 (Feb. 1994), pp. 152–154. ISSN: 0149-5992. DOI: 10.2337/diacare.17.2.152. eprint: <https://diabetesjournals.org/care/article-pdf/17/2/152/341381/17-2-152.pdf>. URL: <https://doi.org/10.2337/diacare.17.2.152>.
- [34] Xiangkun Ma et al. ‘An optimal strategy of electrolyte flow rate for vanadium redox flow battery’. eng. In: *Journal of power sources* 203 (2012), pp. 153–158. ISSN: 0378-7753.
- [35] Soowhan Kim et al. ‘Chemical and mechanical degradation of sulfonated poly(sulfone) membranes in vanadium redox flow batteries’. eng. In: *Journal of applied electrochemistry* 41.10 (2011), pp. 1201–1213. ISSN: 0021-891X.
- [36] Hyeonrae Cho, Henning M. Krieg and Jochen A. Kerres. ‘Performances of anion-exchange blend membranes on vanadium redox flow batteries’. eng. In: *Membranes (Basel)* 9.2 (2019), p. 31. ISSN: 2077-0375.

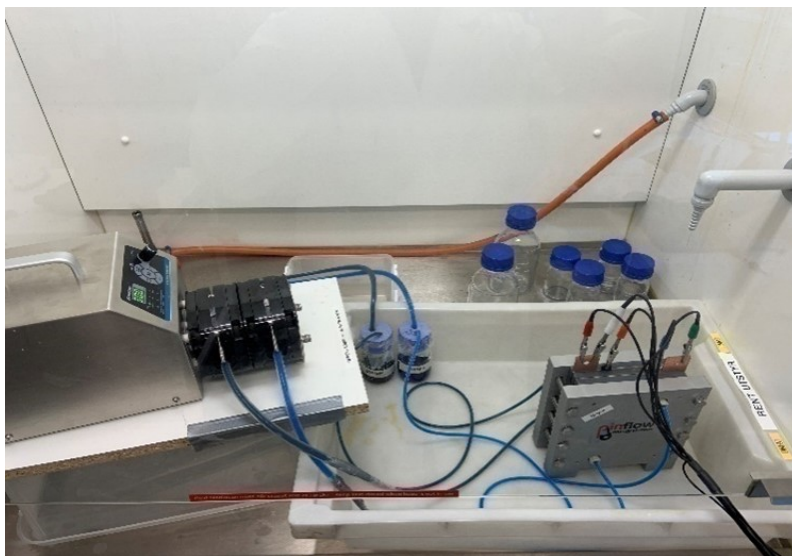
Vedlegg

A Erfaringer

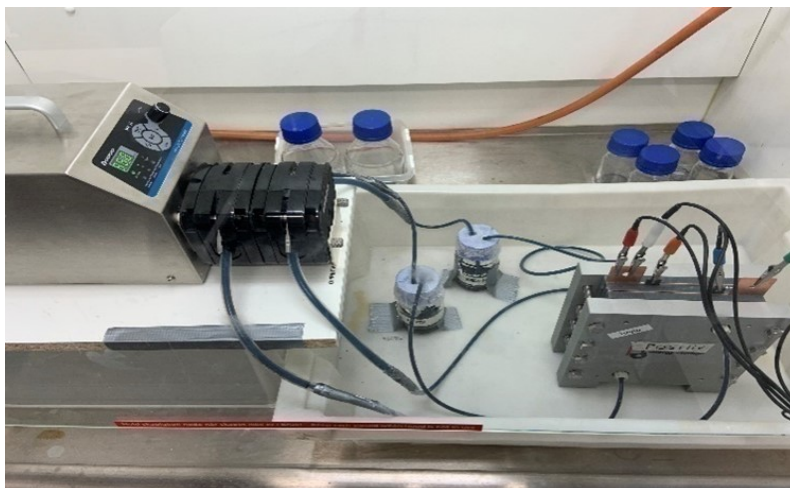
For å komme frem til det endelige oppsettet krevde det en del prøving og feiling. Det er i hovedsak fire elementer som krevde en del utprøving for å optimalisere oppsettet. Disse var slangene, potensiostat, pumpe og elektrolytt.

Hovedproblemet med slangene var at battericellen og pumpen trengte slanger med forskjellige dimensjoner. Battericellen trengte en slange med en indre diameter på 3 mm og en ytre diameter på 5 mm, mens pumpen trengte en slange med indre diameter på 4,80 mm og en ytre diameter på 9,80 mm. Dette gjorde at slangene måtte skjøtes, og fordi slangene var relativt myke var det ikke mulig å bruke en slangeklemme. Løsningen ble å presse den mindre slangen inn i den større slangen. Grunnet friksjon mellom slangene var det bare mulig å presse den mindre slangen 1 cm inn i den større slangen. For å forsterke skjøten ble det brukt et lag med parafilm, og et lag med gaffateip. Det var en del usikkerhet rundt om denne løsningen var god nok, men løsningen virket å være tilstrekkelig for dette forsøket, og det ble ikke observert noe lekkasje gjennom noen av forsøkene.

Et annet tiltak som ble tatt for å optimalisere oppsettet var å kutte ned på slangelengden. Figur 28 viser et tidlig utkast av hvordan oppsettet skulle være. Som vist i Figur 28 er det unødvendig mye slange i oppsetts-boksen, og det er også tatt i bruk mer av slangen med ytre diameter på 9,80 mm i denne utgaven av oppsettet enn det endelige oppsettet. Figur 29 viser hvordan det endelige oppsettet ble seende ut. Figur 29 har kortere slangelengde og har minimert bruken av slangen med ytre diameter på 9,80 mm. Konsekvensen av å minimere slangelengden er at mengden elektrolytt også kan minimeres, noe som også kan minimere syklusvarigheten for forsøket. Ved første oppladningssyklus for Nafion 115 brukte potensiostaten 240 minutter fra 0 V til 1,34495 V med anolytt- og katolyttvolum på rundt 80 mL. Ved et anolytt- katolyttvolum på 50 mL brukte potensiostaten 229 minutter fra 0 V til 1,65 V.



Figur 28: Tidlig utgave av oppsettet



Figur 29: Endelig utgave av oppsettet.

For å avgjøre hvilken strømningshastighet som skulle bli tatt i bruk ble testforsøk gjennomført der hovedfokus var å kartlegge hvor fort grafen steg i det lineære området i spenning-tids-grafen. Det ble oppdaget at kurven hadde et stigningstall på $0,002 \text{ V s}^{-1}$ for 50 RPM, og $0,003 \text{ V s}^{-1}$ for 100 RPM. Det er altså en forskjell på $0,001 \text{ V s}^{-1}$ mellom de to strømningshastighetene. En ulempe med 100 RPM er at det ble en del mer bevegelse i slangene, som gjorde at glassflaskene også vibrerte en del. Det er mulig at dette ikke hadde vært et problem i det hele tatt, men ettersom forsøkene i stor grad ble gjennomført over natten, ble det brukt lavere strømningshastighet for å forhindre at noe uforutsett kunne skje.

Med tanke på elektrolytt, fant vi ut at 50 mL kun var tilstrekkelig for standardmembranene Nafion 212 og Fumasep FAP 450. For den mindre utprøvde membranen til Cellfion burde det blitt brukt mer elektrolytt eller en hydraulisk shunt for å motvirke væsketransporten som skjer for hver syklus. Ettersom gruppen ikke hadde noe tidligere erfaring innenfor utprøving av VRFB fant vi ut nye problemer, og lærte litt mer om hver membran ettersom vi gjennomførte forsøkene. I en ideell verden skulle vi gjerne ha hatt flere av hver type membran, slik at vi kunne få en følelse for hva som hadde vært et ideelt elektrolyttvolum som passet til alle membranene for å kunne standardisere forsøkene å få best mulig resultat.

Under den første gjennomføring av å la forsøkene gå over natten sprakk pumpe-slangen, noe som gjorde at vi i første omgang vurderte det som usannsynlig at vi kunne fortsette å gjøre dette. Etter samtale med veileder løste vi dette med å påføre fett på slangene, noe som så ut til å løse problemet.

Når det bare er en mulighet for å gjøre noe rett er det lurt å gjøre nok testing på forhånd slik at eventuelle problemer kan elimineres. Vi hadde ikke gjort mange nok sykluser for å observere hvor stor effekt væsketransport hadde. Det ble hovedsakelig valgt 50 mL pga. minimering av tidsbruk som konsekvens av potensiostaten som ble brukt. Potensiostaten hadde en maks strøm på 600 mA (599,5) som førte til en lang oppladningstid, men en lang oppladningstid var mer ønsket enn problemer med kapasitet. Samtidig ble de første testene av cella utført med Nafion 115 membran, en tykkere versjon av Nafion 212, som hadde relativt lite væskeendring og derfor ble vi overasket når dette ble et problem. For å bruke et større elektrolyttvolum, men samtidig ha kortere sykluser, kan en potensiostat med mer strøm bli brukt.

B Temperaturmålinger og strømningshastighet

I Tabell 7, 8 og 9 er henholdsvis målingene av temperatur i forsøket med Cellfion HPW, temperatur i forsøket med Fumasep FAP 450 og strømningshastighet med vann. Temperaturmålingene ble gjort for å utelukke påvirkningen av temperatur og testen med vann ble utført for å finne reell konvertering fra RPM til mL min^{-1} .

Tabell 7: Temperaturmålinger over syklus 2-5 for testing av Cellfion HPW.

	Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)	Klokkeslett	Spenning (V)
Anolytt-reservoar	22,6	12:49	0,8
	22,5	14:48	1,65
	23,1	18:14	1,65
Katolytt-reservoar	23,1	12:49	0,8
	22,7	14:48	1,65
	23,2	18:14	1,65
Battericelle	22,6	12:49	0,8
	22,2	14:48	1,65
	23,0	18:14	1,65
Kobberplate	22,1	12:49	0,8
	21,9	14:48	1,65
	22,9	18:14	1,65

Tabell 8: Temperaturmålinger over syklus 2-5 for testing av Fumasep FAP 450.

	Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)	Klokkeslett	Spenning (V)
Anolytt-reservoar	24,0	09:58	0,8
	22,9	11:37	1,43
	23,1	14:50	1,65
Katolytt-reservoar	23,0	09:58	0,8
	23,0	11:37	1,43
	23,1	14:50	1,65
Battericelle	22,4	09:58	0,8
	22,9	11:37	1,43
	23,0	14:50	1,65
Kobberplate	21,9	09:58	0,8
	22,7	11:37	1,43
	22,5	14:50	1,65

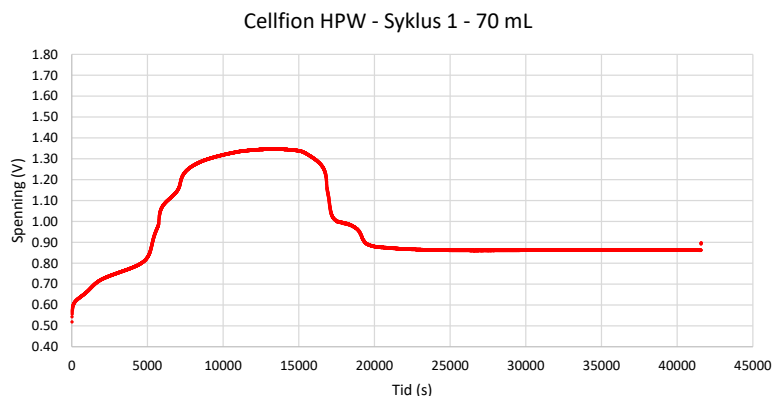
Tabell 9: Målinger av strømningshastighet ved 50 rpm på pumpa. Gir rundt 100 mL min^{-1} .

Måling	Forflyttet væske (mL)	Tid (s)
1	51,5	30,07
2	53	30,00
3	52	29,90
4	53	29,97
5	52	30,05

C Cellfion HPW-målinger ved 70 mL

Etter forsøket med Cellfion HPW, der det ble brukt 50 mL, var det ønsket å utføre et ekstra forsøk med mer volum, dvs. 70 mL. Som vist i Figur 30, startet forsøket som vanlig, men viste uregelmessig oppførsel ved 1,35 V. Spenningen gikk raskt ned og lå stabilt på ca. 0,9 V selv om det fortsatt var en konstant strøm. Samtidig ble det observert stor volumendring, se Tabell 10, som gikk motsatt vei av det observert gjennom syklus 1 til 14 ved forsøket gjennomført med 50 mL. En mulig forklaring til dette kan være at membranen degraderte og at den ikke lenger separerte elektrolyttene som den skulle. Den kan også ha vært påvirket av å ha vært i åpen atmosfære mellom syklus 14 og 15 der den fortsatt var i kontakt med elektrolytt. Det ble derfor gjort et forsøk med vann for å utelukke noen elektrokjemiske reaksjoner, og for å prøve å bevise at dette fenomenet kom av at membranen hadde degradert i den grad at det oppsto en rift. Som vist i Tabell 10, gikk væsketransporten samme vei for forsøket med vann og forsøket med 70 mL, altså motsatt av det som er vanlig for AEM.

For videre testing anbefales det å gjennomføre flere tester med Cellfion HPW med et høyere elektrolyttvolum og flere sykluser. Den foreløpige hypotesen knyttet til dette fenomenet er at Cellfion HPW har en kortere levetid enn de andre membranene. For å sjekke om denne hypotesen stemmer kan det bli gjennomført oppladnings- og utladningssykluser til systemet ikke lenger klarer å få en spenning på 1,65 V. Det kan også bli vurdert å bruke en høyere strømtetthet for at syklusene skal gå fortere.



Figur 30: Oppladningskurven for syklus 1 gjort med 70 mL elektrolytt i hvert reservoar for Cellfion HPW.

Tabell 10: Måling av volumendring før og etter forsøk ved bruk av Cellfion membran etter uregelmessig oppførsel. Dette forsøket ble gjennomført ved 70 mL.

	Før forsøk (g)	Etter forsøk (g)
Anolytt (elektrolytt)	87,5	26,3
Katolytt (elektrolytt)	87,2	101,0
Anolytt (vann)	178,8	129,2
Katolytt (vann)	178,8	190,9

